F 1103

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

L: 030766

Revue de chimie

tome VII, 1962, n° 1

HOMMAGE
À
I. G. MURGULESCU
POUR SON
60e ANNIVERSAIRE

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

REVUE DE CHIMIE

HOMMAGE
À
I. G. MURGULESCU
POUR SON
60e ANNIVERSAIRE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

TOME VII

1962

N° 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine, *rédacteur en chef;* R. RIPAN, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; E. ANGELESCU, CR. SIMIONESCU, CORIOLAN DRĂGULESCU, I. MATEI, C. MACAROVICI, D. ISĂCESCU, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

REVUE DE CHIMIE
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF CHEMISTRY
ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

SOMMAIRE
СОДЕРЖАНИЕ
CONTENTS
INHALT

Tome VII, N° 1 1962

Page

Pour le 60ᵉ anniversaire du professeur dr. I. G. Murgulescu, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine 7

GH. ALEXA, GH. CHIRIȚĂ et AGLAIA CHIRIȚĂ, Contribution à l'étude des tannages combinés 13

E. ANGELESCU, Recherches sur les colloïdes électrolytiques d'association 21

VIRGIL ARMEANU, Action des substituants sur les propriétés des combinaisons complexes 37

E. BADAREU, Recherches concernant de nouvelles sources spectrales ... 45

D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU, Die Infrarotspektren einiger Aniline 51

J. O'M. BOCKRIS, A. PILLA and J. L. BARTON, The compressibilities of certain molten alkaline earth halides and the volume change upon fusion of some of the corresponding solids 59

C. BODEA und E. NICOARĂ, Partialsynthesen von Carotinoiden unter Anwendung von Bleitetraacetat 79

А. И. БРОДСКИЙ, В. А. ЛУНЕНОК-БУРМАКИНА и И. Ф. ФРАНЧУК, Изотопное исследование механизма анодных реакций при электролизе сульфатов 85

К. КАЛИСТРУ и ЛИВИЯ ИФРИМ, О влиянии переноса массы при реакциях, протекающих в смеси твердых веществ, в присутствии водяного пара 91

D. CISMARU et M. VASS, Cinétique de la réduction du bioxyde de manganèse par l'hydrogène 101

C. CREANGĂ, F. DUMITRESCU, V. NEGRESCU, V. CARAIANI, P. NEACȘU et S. RĂDULESCU, Les pétroles bruts roumains dans la classification « Carpatica » 111

F. ČŮTA und YEN CHUI JŮ, Coulometrische Titration von Vanadin neben Eisen 127

Ю. К. ДЕЛИМАРСКИЙ, А. В. ГОРОДЫСКИЙ и Э. В. ПАНОВ, Хронопотенциометрическое определение межэлектродной емкости в расплавах 139

J. DICK, Neue Komplexverbindungen und ihre analytische Verwertung, namentlich zur Reinheits- und Fabrikationskontrolle einiger Arzneimittel 145

M. DIMA, I. SCONDAC and I. PETRARIU, General considerations on novolac-sulphonic cation exchange resins 151

Page

C. DRĂGULESCU, T. SIMONESCU, I. MENESSY et R. ANTON, Complexes métalliques de l'acide anthranildiacétique et leur utilisation analytique 161

CLÉMENT DUVAL et JEAN LECOMTE, Étude de la structure du dimédon et de son dérivé mercureux au moyen du spectre d'absorption infra-rouge 169

T. ERDEY-GRÚZ und J. DÉVAY, Die Erhöhung der Depolarisation an Quecksilberelektroden durch Wechselstrom 181

H. FLOOD und K. GAMLEM, Die Aktivitätskoeffizienten verdünnter Lösungen in Lösungsmittelgemischen 189

K. FRØYLAND and T. FØRLAND, Thermodynamic properties of solid solution of silver sulphate and potassium sulphate 203

V. GALEA, Biochemische Veränderungen unter dem toxischen Einfluß von Benzol und Anilin 209

K. GRJOTHEIM, O. HERSTAD, S. PETRUCCI, R. SKARBÖ and J. TOGURI, The thermal decomposition of magnesium silicide 217

KARL HAUFFE und WOLFGANG DÖRFFLER, Gasreaktionen an fehlgeordneten Kristalloberflächen 225

F. HODOŞAN, On some problems concerning the preparation of steroid hormones starting from hyodesoxycholic acid 249

Д. А. ИСЭЧЕСКУ и И. В. ИОНЕСКУ, Кристалличность полиэтилена высокого и очень высокого молекулярного веса, индуцированная гидростатическим сжатием 257

MARIA IONESCU, ILEANA GOIA und HORST MANTSCH, Über (2-Nitro-benzyliden)-bis-benzamid 267

MIRCEA IONESCU, The chemical variability of the agronomic crops and the improvement of their quality 271

TUDOR D. IONESCU, Comportement des résines cationiques sulfonées dans les processus de décationisation du lait et du moût de raisins 279

W. KEMULA, H. BUCHOWSKI et J. TEPEREK, Évaluation de l'énergie libre d'excès à partir des coefficients de partage 285

C. LITEANU, Sur une méthode statistique pour calculer le point d'équivalence dans le titrage physico-chimique 291

CONST. GH. MACAROVICI et G. SCHMIDT, Étude photocolorimétrique des complexes de quelques sels de cuivre avec la benzidine 303

Е. МАКОВСКИЙ, К вопросу о клеточных мембранах и их проницаемости 309

A. MANGINI, Considerations on the resonance effect of some elements belonging to the VIth group of the periodic system 313

I. MANTA und D. BEDELEANU, Beiträge zur biochemischen Untersuchung der Atheromatose 317

Ю. Ю. МАТУЛИС и А. И. БОДНЕВАС, О механизме действия добавок некоторых коллоидов при электроосаждении кобальта 327

D. MOȚOC, Rôle des enzymes pectiques dans le mûrissement et la conservation des fruits et des légumes 341

C. D. NENITZESCU, Kinetic *versus* thermodynamic control in Friedel-Crafts alkylations of the aromatic nucleus 349

Page

CLAUDE NICOLAU, Electron spin resonance investigations on supported platinum-catalysts ... 355

I. V. NICOLESCU, Recherches sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs susceptibles d'aromatiser et de déshydrogéner les hydrocarbures ... 359

MARGARETA P. PONI, ANNE-MARIE PAPAFIL, I. POPESCU, M. BOSTAN, A. CRĂCIUN, M. MOTAŞ, I. ZAHARIA and D. FURNICĂ, Complex salts of aurintricarboxylic (4'.4''-dihidrofuchsonetricarboxylic) acid and determination of their constants ... 369

GR. POPA, GH. BAIULESCU und S. MOLDOVEANU, Gravimetrische Bestimmung von Zr (IV) mit *p*-Nitrobenzol-Azosalizylsäure (PNBAS) 375

E. POPPER, Attempts of finding new separation schemes for cations. Review of preliminary studies ... 381

M. PRETTRE et R. BACHELARD, Étude cinétique et morphologique de la décomposition du formiate de Nickel ... 385

ELMAR PROFFT und SIEGFRIED LOJACK, Über die Reaktionen von 2-Vinylpyridin mit aliphatischen Diaminen ... 405

Р. РАЛЯ, О полярографических «смешанных токах» ... 431

SERGIU D. RAŞEEV, Contribution à l'étude de la fluidisation ... 439

D. RĂDULESCU, Existence des intervalles musicaux dans les séries spectrales ... 449

J. REICHEL und W. SCHMIDT, Die Trennungskomponente in der Synthese organischer Farbstoffe. XVIII. Über Absorptionsspektren von einfachen Verbindungen mit einer zentralen Carbonamidgruppe ... 461

RALUCA RIPAN et GH. MARCU, Étude de la structure des combinaisons inorganiques à l'aide des isotopes radioactifs. XI. Recherches sur les polytungstates ... 471

I. V. ROBU, Effect of inert gas in differential (batch) distillation ... 481

PIERRE VAN RYSSELBERGHE, Reaction mechanisms and the Marcelin — De Donder formula ... 491

V. E. SAHINI, Sur le caractère ionique de la liaison coordinative ... 495

Н. Н. СЕМЕНОВ, Н. С. ЕНИКОЛОПЯН и В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, К вопросу о полимеризации при низких температурах ... 501

A. SILBERG, I. SIMITI, M. FARKAS, S. SILBERG und H. MANTSCH, Beitrag zur Untersuchung der Thiazole ... 513

К. СИМИОНЕСКУ, К вопросу об ингибиторном действии природных и синтетических антиокислителей в процессах деструкции целлюлозы ... 521

A. SIMON, H. HAMANN und F. ARNOLD, Beiträge zum komplexchemischen Verhalten des Kupfers. Die Systeme $CuCl_2$, $CuBr_2$/Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin ... 531

Z. SIMON and A. T. BALABAN, Relative stability of isomeric aromatic monocyclic systems appreciated by M.O. methods ... 555

P. SPACU and co-workers, New complex compound of eighth group metals with nitrogen-containing ligands ... 561

S. STERNBERG and LUDMILA MEDINŢEV, Determination of thermodynamic properties of molten salts by the oscillographical method. The mixture AgBr + AgCl and the pure salts KBr and NaBr ... 569

Page

B. P. SUSZ, Sur les composés d'addition de $TiCl_4$ avec divers composés oxygénés 579

ERICH THILO, Neues zum Problem der Abbauvorgänge von Polyphosphaten 585

K. C. TRIPATHI und K. SCHWABE, Untersuchungen über den Einfluß der Anionen auf die Korrosion durch Messung der Sauerstoffaufnahme 599

SILVIU ŢILENSCHI, The structure of liquids and liquid surfaces 615

A. R. UBBELOHDE, Volume changes on melting ionic crystals 625

I. ZUGRĂVESCU, M. PETROVANU and R. RALEA, Investigations concerning the preparation, structure and bacteriostatic properties of derivatives of β-aroyl acrylic acids 633

RÉDACTION: BUCAREST, 125, CALEA VICTORIEI

POUR LE 60ᵉ ANNIVERSAIRE DU PROFESSEUR DR. I. G. MURGULESCU,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Le Professeur Dr. I. G. Murgulescu, membre de l'Académie de la R. P. Roumaine et professeur de Chimie physique à l'Université de Bucarest, a eu 60 ans le 27 janvier 1962.

Sa personnalité scientifique, sa précieuse contribution à la formation d'une école moderne de chimie physique dans notre pays, ainsi que sa multiple activité dans le domaine de l'enseignement et de la culture sont unanimement reconnues et appréciées.

A cette occasion, nous publions le présent volume qui comprend, en dehors de l'hommage des hommes de science étrangers et roumains, un bref exposé de son activité créatrice.

L'académicien I. G. Murgulescu, né à Cornu, village d'Olténie, élève de l'école élémentaire de sa commune natale, a poursuivi ses classes au lycée de Craiova.

Dès l'époque de ses études universitaires à la Faculté des Sciences de Cluj, il s'est passionné pour le labeur assidu dans les laboratoires et les bibliothèques, ce qui lui a valu de se distinguer bientôt par une sérieuse formation scientifique ainsi que par l'ingéniosité de ses expérimentations. Ne s'en tenant pas aux notions courantes des cours et des manuels, il s'est dédié dès la première heure à l'étude des classiques de la chimie et des œuvres scientifiques originales, ce qui lui a valu des satisfactions qu'apporte la compréhension du processus de développement de la science.

La philosophie marxiste-léniniste oriente son activité scientifique ainsi que son adhésion à la cause de la classe ouvrière.

En 1934, date à laquelle I. G. Murgulescu occupe par concours le poste de maître de conférences à la chaire de Chimie analytique et physique de l'Ecole Polytechnique de Timişoara, sa conception politique et sociale est d'ores et déjà cristallisée et mise au service de la classe ouvrière; la méthodologie matérialiste-dialectique qu'il s'est assimilée dirige autant sa création scientifique que son activité professorale et organisatrice.

I. G. Murgulescu a débuté dans la carrière universitaire à la Faculté des Sciences de l'Université de Cluj, où en 1928 il fut nommé assistant après l'obtention de son diplôme de licence avec éloges, suivie en 1930 de la soutenance avec la mention « magna cum laude » de sa thèse de doctorat sur « Les thiosulfates complexes du cuivre ».

Développant sa personnalité dans l'ambiance studieuse de l'Ecole de chimie de Cluj, I. G. Murgulescu s'est acquis une formation des plus solides dans le domaine de la chimie physique, pour enrichir ensuite cette branche de la chimie de contributions substantielles, en ayant recours aux méthodes physico-chimiques de recherche.

Ses qualités de chercheur qui se font jour à l'école de chimie inorganique du regretté professeur Georges Spacu de Cluj, également académicien, s'épanouissent à la suite des recherches qu'il effectue en 1932—33 auprès du prof. F. Weigert à l'Institut de Chimie physique de l'Université de Leipzig, dans le domaine de la photochimie.

Après avoir été maître de conférences à la chaire de Chimie analytique et physique de l'Ecole Polytechnique de Timişoara, il y fut nommé professeur en 1944, puis transféré en 1949 à la chaire de Chimie physique de Bucarest, où il continue d'enseigner.

L'académicien I. G. Murgulescu déploie une intense activité de recherche scientifique, apportant une contribution précieuse à l'élucidation de nombre de problèmes scientifiques d'actualité. Ses recherches, effectuées seul ou en collaboration, ont trait à maints domaines de la chimie physique, inorganique et analytique. Partant d'études sur les combinaisons complexes, qui lui ont fait mettre en lumière les types de thiosulfates complexes du cuivre et de l'argent sous l'action de l'ammonium, du potassium et du sodium, il a poursuivi ses recherches au moyen d'études spectrophotométriques, cryoscopiques et conductométriques, déterminant la constitution du sel de Durrand, il a effectué des recherches spectrophotométriques sur les sels de cuivre en solution, et examiné aux rayons infrarouges la nature de la liaison de coordination dans les oxalates complexes de chrome, de manganèse, de fer et de cobalt.

Il a également étudié les propriétés réfractométriques des solutions aqueuses d'électrolytes, élaborant des méthodes de calcul pour la détermination quanti-

tative des indices de réfraction dans les mélanges d'électrolytes, ainsi que des méthodes pour la détermination des réfractions ioniques individuelles.

L'une de ces méthodes a également été appliquée en vue de la détermination des réfractions des ions complexes ferro- et ferricyanhydriques.

Dans le domaine de la photochimie, il a étudié le rendement quantique et le mécanisme de la réaction photochimique de décomposition du cobaltioxalate de potassium, ainsi que du diphényldiazométhane en solutions, en complétant ses recherches par l'étude de la décomposition thermique de ce dernier.

I. G. Murgulescu a effectué des investigations sur la cinétique de la réaction entre le chlorure de benzyle et l'isoamylate de sodium ainsi que sur la cinétique de décomposition de l'oxalate de cobalt trivalent en solution aqueuse. Il a étudié la cinétique de la décomposition thermique du méthane et, dans le domaine des réactions dans la phase solide et aux interfaces, la cinétique de la déshydratation de certains cristallohydrates, celle de l'oxydation du magnésium, du zinc et du cuivre, ainsi que celle de la nitruration du magnésium. Il a également fait des recherches sur la passivité anodique de certains aciers à chrome, à nickel et à manganèse.

Dans le domaine de la thermodynamique chimique, il a étudié la dissociation du carbonate de calcium, l'activité thermodynamique des solutions et des alliages ainsi que la solubilité et l'énergie libre du chromate d'argent. Par des études ébulliométriques, il a déterminé la constante de dissociation de l'α-nitroso-β-naphtol en solution et il a mesuré par voie calorimétrique la température de dissolution de l'iodate de sodium anhydre et hydraté.

Les recherches physico-chimiques sur les sels fondus tiennent une place importante dans les études du professeur I. G. Murgulescu. Il s'est occupé des propriétés thermodynamiques des mélanges de sels fondus, de la température où a lieu le mélange, des propriétés thermodynamiques d'excès des mélanges binaires de sels fondus, ainsi que des méthodes expérimentales en vue de la détermination de l'activité thermodynamique des forces électromotrices et des potentiels d'électrode pour les liquides ioniques. Il a étudié la viscosité, les propriétés réfractométriques et la conductibilité électrique des mélanges binaires.

Dans le domaine de la chimie analytique, le professeur I. G. Murgulescu a élaboré des méthodes pour le dosage du mercure, il a introduit l'acide orthochlorbenzoïque comme réactif et il a apporté une précieuse contribution à l'utilisation des indicateurs d'absorption dans la volumétrie. Il a déterminé les méthodes de titrage conductométrique des molybdates et des tungstates à l'azotate d'argent et des cyanures complexes de fer, et il a élaboré une méthode directe pour l'analyse conductométrique, en enrichissant de vues nouvelles la théorie des processus d'oxydoréduction employés dans les méthodes d'analyse.

Il a également publié des études sur la théorie de la détermination du point d'équivalence en titrimétrie et il s'est occupé de la détermination des potentiels normaux d'électrode.

La contribution substantielle et multiple du professeur I. G. Murgulescu dans le domaine des recherches scientifiques lui a valu d'être élu en 1949 membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine, institution au sein de laquelle il s'est acquis des mérites importants et un prestige unanimement reconnus, consacrés par son élection à la vice-présidence de cette haute institution scientifique et culturelle.

L'académicien I. G. Murgulescu déploie une activité ininterrompue de professeur, faisant part à ses étudiants et à ses collaborateurs de maintes connaissances formulées avec la plus grande clarté et à un niveau supérieur.

L'académicien I. G. Murgulescu a été en mesure de faire pleinement valoir ses ressources multiples après la libération de notre patrie, le 23 Août 1944, date d'une importance historique dans la vie de notre peuple.

L'académicien I. G. Murgulescu s'est vu confier des tâches dans l'activité d'organisation de l'enseignement, comme recteur de l'Ecole Polytechnique de Timişoara, recteur de l'Université de Bucarest, puis comme ministre de l'Enseignement, se révélant un réalisateur énergique et fidèle de la conception du Parti Ouvrier Roumain et de la politique menée pour le développement de l'enseignement et la propagation de la culture dans les masses populaires.

Dans l'accomplissement des tâches qui lui sont confiées, le professeur I. G. Murgulescu témoigne d'un sens profond du devoir, qui jamais ne se dément. Son style de travail est un exemple vivant tant pour ses collaborateurs, que pour l'ensemble du corps enseignant. Son amour pour l'enseignement et la chaire qu'il conduit lui a donné la force de mener de pair, avec la plus haute compétence et sans relâche, l'activité du professeur et celle du savant, pendant toute la durée des importantes fonctions publiques qu'il a détenues et continue de détenir.

La révolution culturelle, entreprise et dirigée dans notre pays par le Parti Ouvrier Roumain, révolution dans le cadre de laquelle le développement de l'enseignement de tous degrés et l'essor de la science jouent un rôle important, trouve dans le professeur I. G. Murgulescu un artisan dévoué, compétent et persévérant. Son travail dans cette voie s'illustre par son esprit d'initiative, ses études méticuleuses, son activité planifiée et continuelle dans l'application des décisions du Parti et du Gouvernement.

Esquissant les grands traits de la personnalité de l'académicien I. G. Murgulescu, nous sommes convaincus d'exprimer les sentiments unanimes des hommes de science et de culture de Roumanie, du corps enseignant et de la jeunesse studieuse, pour lesquels ses réalisations constituent des exemples stimulants d'ardent *patriotisme. Ils lui souhaitent unanimement longue vie, au service des nobles idéaux de la classe ouvrière, laquelle parachève, sous la direction du Parti Ouvrier Roumain, l'œuvre d'édification du socialisme dans la République Populaire Roumaine.*

La Section des Sciences chimiques
de l'Académie
de la République Populaire Roumaine
et
Le Comité de rédaction
de la «Revue de Chimie»

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES TANNAGES COMBINÉS

PAR

GH. ALEXA, GH. CHIRIȚĂ et AGLAIA CHIRIȚĂ

Ce travail représente la synthèse des travaux effectués par les auteurs sur les tannages combinés formol-chrome-tanin pour cuir à semelles, formol-chrome et formol-urée-chrome pour cuir à dessus, dont ils ont étudié les différents facteurs pouvant intervenir dans ces modes de tannage. Ils exposent les résultats favorables obtenus par ces procédés de tannage.

Dans le cadre de la Chaire de Technologie du cuir, nous nous sommes occupé de différents procédés de tannage combiné et nous avons apporté nos contributions à la connaissance de ces systèmes de tannage qui tendent à prendre un grand développement.

Dès 1934/1938 l'un de nous a étudié les tannages combinés chrome-tanin et aluminium-tanin, en montrant que la fixation du tanin sur la fibre dermique est favorablement influencée par un chromage, ainsi que par un aluminage préalable du cuir, avant le tannage végétal [1], [2].

Plus spécialement, c'est le tannage combiné chrome-tanin qui a pris un grand développement pour la préparation des cuirs pour empeignes et plus particulièrement pour chaussures militaires et ensuite aussi pour le cuir à semelles. Le cuir tanné au chrome et au tanin acquit les propriétés conjuguées de ces deux modes de tannage. En effet, la grande résistance à la traction du cuir tanné au chrome s'allie à la souplesse et à la plénitude que confère le tannage végétal. D'autre part, on sait que le cuir destiné à la confection des chaussures militaires doit contenir une grande proportion de matières grasses par suite des conditions spéciales exigées d'une chaussure de ce genre, surtout par temps humide.

En général, les cuirs tannés végétalement et destinés aux empeignes sont capables d'absorber de 10—25% de matières grasses, tandis que les cuirs tannés au chrome ne peuvent pas en absorber plus de 4—8%. Le tannage combiné chrome-tanin permet l'absorption de quantités de matières grasses intermédiaires.

Après une série d'essais de tannage combiné, chrome-tanin, P. Chambard et R. Lassère [3] sont parvenus à la conclusion que les cuirs obtenus présentent une fleur cassante, indice d'un surtannage de la surface du cuir.

P. Chambard, G. Gastellu et J. Julien [4] ont montré que pendant le tannage végétal la pénétration du tanin dans le cuir devient d'autant plus lente que la quantité d'oxyde de chrome fixé sur la fibre dermique est plus forte.

Pour éviter les difficultés signalées, ces auteurs ont proposé de faire un tannage chromique préalable avec un minimum de chrome qui ne devra pas dépasser 2 kg de Cr_2O_3 par 100 kg de peau en tripe.

Le fait que le cuir tanné au chrome-tanin présente une fleur cassante n'est pas surprenant. En effet, dans le cas d'un tannage avec des sels basiques de chrome cationiques, ceux-ci réagissent en premier lieu avec les groupes acides (carboxyliques) de la substance dermique, augmentant ainsi le pouvoir réactif des groupes aminiques, compensés auparavant par les groupes carboxyliques. De cette manière, la charge positive de la fibre dermique augmente, ce qui se traduit par une accumulation de tanin à la surface du cuir, accumulation d'autant plus grande que la quantité de Cr_2O_3 fixée sur la fibre dermique est plus forte. C'est pourquoi l'on obtient des cuirs à fleur cassante.

S'occupant d'un nouveau procédé combiné — formol-tanin — destiné au cuir pour semelles, Louis Houben [5] aboutit à la conclusion que le formolage préalable du cuir diminue la capacité de combinaison du tanin sur la fibre dermique et donne des produits ayant un indice de tannage diminué par rapport à ceux obtenus par l'emploi du tanin seul.

La circonstance que le procédé combiné formol-tanin fournit des indices de tannage plus faibles s'explique par le fait que l'aldéhyde formique sollicitant les mêmes groupes basiques que le tanin, il s'ensuit que ce dernier trouvera moins de groupes aminiques susceptibles d'entrer en combinaison, d'où un indice de tannage plus petit.

Mais le formolage préalable rend dès le début possible l'utilisation de solutions tanniques plus concentrées, ce qui permet de tanner plus rapidement les cuirs à semelles, sans le risque d'un surtannage de la surface (tannage mort), par suite du fait que par formolage les groupes aminiques de la surface du cuir ont déjà été bloqués, de sorte que le tanin réagit surtout avec les groupes aminiques des couches immédiates de l'intérieur du cuir, produisant un tannage complet.

Le formolage préalable a également l'avantage de produire un léger gonflement du cuir, tellement nécessaire pour les cuirs à semelles, car les pores du cuir restant ouverts, les matières tannantes peuvent facilement diffuser dans le tissu dermique.

Mais deux de nous ont montré [6], [7] qu'il est possible d'allier les avantages du formolage et du chromage préalables du cuir devant être traité par le tanin, sans les déficiences déjà signalées. C'est pourquoi ils ont élaboré un nouveau procédé de tannage combiné au formol-chrome-tanin, destiné au cuir pour semelles.

Les études entreprises, d'abord au laboratoire — sur la poudre de peau et des morceaux de cuir — et qui concernaient une série de facteurs pouvant intervenir dans ce genre de tannage, comme par exemple l'influence de la quantité d'aldéhyde formique utilisée et du picklage, l'influence de la teneur en chrome, l'influence de la basicité des sels basiques de chrome, l'influence de la concentration des solutions tannantes végétales, l'influence de la durée du tannage et de la nature du tanin, — ont conduit à l'élaboration d'un procédé technologique nouveau destiné aux cuirs pour semelles, procédé essayé sur plus de 100 000 kg de cuirs à la tannerie « 8 Mai » de Mediaş, après avoir été expérimenté à une plus petite échelle à la tannerie « Partizanul » de Bacău.

Tableau 1

Analyses chimique et physico-mécanique

	Croupon pour semelles	Croupon pour semelles	Croupon pour semelles	Cuir provenant de flancs	Flancs C.R.	Collet C.R.
Humidité %	14,79	12,40	13,80	11,60	12,85	13,60
Cendres %	2,99	2,15	3,36	2,68	3,46	2,92
Oxyde de chrome %	0,87	0,84	1,08	0,65	0,74	0,92
Matières grasses %	2,68	3,39	2,56	5,31	6,55	5,22
Matières solubles-total %	16,23	15,37	19,50	15,50	16,30	7,45
Substance dermique %	45,62	41,27	46,20	44,80	42,70	41,90
Tanin combiné %	30,60	34,50	26,01	30,97	30,68	39,16
Indice de tannage %	80,88	98,85	67,00	82,50	88,50	114,00
Acidité libre (pH de l'extrait aqueux)	4,65	4,80	4,90	5,20	5,40	5,20
Résistance à la traction kg/mm²	2,36	2,64	2,05	2,90	2,68	2,25
Allongement à la rupture %	23	23	22	30	25	38
Résistance à la flexion	**résiste à** ∅ =20mm	**résiste à** ∅ =20mm	**craquelures fines** ∅ =20mm	**résiste à** ∅ =20mm	**résiste à** ∅ =20mm	**résiste à** ∅ =20mm
Densité g/cm³	0,98	1,08	1,11	0,97	1,04	0,98
Température de contraction °C	90	89	89	—	—	—
Indice de contraction	9,75	9,80	10,16	—	—	—
Coefficient d'absorption d'eau, après 24 heures %	32,20	37,89	32,92	—	—	—
Coefficient d'absorption d'eau, après 2 heures %	16,00	18,72	15,82	—	—	—
Perméabilité à l'eau heures	48...72	48...72	48...72	—	—	—
Rendement %	72,00	72,18	72,40	51,92	50,99	52,88
Rendement planifié de l'Entreprise « 8 Mai » de Mediaş	67,56	67,56	67,56	55,55	46,29	39,06

Les valeurs concernant les cendres, l'oxyde de chrome, les substances solubles-total et la substance dermique sont calculées pour le cuir exempt d'eau et de matières grasses. Les matières grasses sont calculées pour le cuir exempt d'eau.

Les résultats des analyses chimiques et physico-mécaniques ont montré que le procédé combiné, au formol-chrome-tanin, fournit des cuirs à semelles avec un bon rendement, et de qualité supérieure par rapport aux cuirs obtenus

Tableau 2

Analyses chimique et physico-mécanique

	Croupon à semelles tanné au formol-chrome-tanin par l'entreprise « 8 Mai », de Mediaş	Croupon à semelles tanné avec des matières végétales par l'entreprise « 8 Mai », de Mediaş	Croupon à semelles tanné au chrome-aluminium-tanin par l'entreprise « Ianoş Herbak », de Cluj	Croupon à semelles tanné au formol-tanin par l'entreprise «Partizanul», de Bacău
Humidité %	14,79	13,42	13,44	14,16
Cendres %	2,99	2,05	2,16	1,90
Oxyde de chrome %	0,87	—	0,47	0,80
Matières grasses %	2,68	2,42	2,46	2,80
Substances solubles-total %	16,23	21,03	14,68	19,72
Substance dermique %	45,62	47,43	49,85	41,81
Tanin combiné %	30,60	26,24	29,43	26,23
Indice de tannage %	80,88	65,48	69,92	64,39
Résistance à la traction kg/mm²	2,36	2,28	3,25	1,87
Allongement à la rupture %	23	26	32	15
Résistance à la flexion	résiste au diamètre de 20 mm	résiste au diamètre de 20 mm	craquelures fines au diamètre de 20 mm	craquelures au diamètre de 20 mm
Densité g/cm³	0,98	0,87	1,01	0,93
Température de contraction °C	90	70	84	78
Indice de contraction %	8,75	17,16	16,88	16,54
Coefficient d'absorption d'eau après 2 heures	16,06	31,33	16,65	29,16
Coefficient d'absorption d'eau après 24 heures	32,20	44,88	36,72	39,32

Les valeurs pour les cendres, l'oxyde de chrome, les substances solubles-total et la substance dermique sont calculées pour le cuir exempt d'eau et de matières grasses.

Les matières grasses sont calculées pour le cuir exempt d'eau.

avec les autres procédés de tannage utilisés en Roumanie, bien que le cycle de fabrication ne soit que de 25—30 jours, y compris les opérations préliminaires (voir les tableaux 1 et 2).

Le procédé combiné formol-chrome-tanin, pour cuirs à semelles, va être appliqué à la tannerie « Partizanul » de Bacău, en remplacement du procédé au formol-tanin, utilisé aujourd'hui par cette entreprise.

Nous référant au tannage combiné formol-chrome-tanin, nous pouvons faire les mêmes observations que pour les tannages au formol-tanin et chrome-tanin, avec la différence que lors du tannage au formol-chrome-tanin la fixation des tanins végétaux a lieu dans des conditions plus douces que pour le tannage au chrome-tanin, mais beaucoup plus accentuées que dans le cas du tannage au formol-tanin ou même du tannage végétal ordinaire. En effet, dans le procédé formol-chrome-tanin à formolage préalable, le traitement au chrome, qui le suit, a lieu avec une fixation plus petite de Cr_2O_3 à la surface du cuir par suite de l'inactivité des groupes aminiques, dont la capacité de fixation des acides résultant de l'hydrolyse des sels basiques de chrome est diminuée, ce qui diminue, par conséquent, les dépôts d'oxyde de chrome sur la fibre dermique. C'est pourquoi la quantité de tanin fixé à la surface du cuir sera également plus faible, mais suffisamment grande dans les couches intérieures du cuir, assurant ainsi, avec un bon rendement, l'obtention de cuirs pleins et de qualité supérieure.

De cette manière, le procédé au formol-chrome-tanin présente simultanément les avantages du formolage préalable — du procédé au formol-tanin — ainsi que ceux du procédé au chrome-tanin, sans les inconvénients dus à un fort chargement par des tanins végétaux, car une partie des groupes basiques de la substance dermique ont déjà été fixés par l'aldéhyde formique, évitant ainsi un surtannage de la surface du cuir, c'est-à-dire de la fleur.

Poursuivant nos recherches, nous nous sommes occupés de deux procédés de tannage pour cuirs à empeignes, en utilisant du formol-chrome et du formol-urée-chrome. On sait que dans le cas des cuirs à structure moins dense, le tannage au chrome, utilisé pour les cuirs destinés aux empeignes, ne donne pas des produits suffisamment pleins. C'est pourquoi nous avons préconisé des procédés combinés, susceptibles d'améliorer la qualité des produits. D'autre part, la déficience en sels de chrome plaide, elle aussi, dans le même sens, afin d'assurer une réduction de la quantité de chrome nécessaire à un bon tannage.

Nous ne disposons encore que de peu d'études au sujet du tannage combiné formol-chrome, mais on sait que le formolage préalable accélère la pénétration des sels basiques de chrome dans le cuir [8], [9], mais la quantité de Cr_2O_3 fixée sur la fibre dermique est plus petite que dans le cas du cuir non formolé [8]. D'autre part, les cuirs obtenus par le procédé au formol-chrome sont moins extensibles si on les compare à ceux tannés rien qu'au chrome [9], ils sont plus mous, possèdent une fleur quelque peu fragile et ne sont pas assez pleins.

Afin de pouvoir préciser les conditions de tannage par le procédé formol-chrome, nous avons entrepris l'étude des facteurs suivants qui peuvent intervenir dans ce procédé, à savoir: l'influence du pH dans le tannage préalable au formol, l'influence de la concentration en formol, l'influence de la concentration en chrome.

On sait que la formaldéhyde réagit avec les groupes aminiques, non ionisés, du collagène, de sorte que pour un pH de 7 la réaction des groupes aminiques avec la formaldéhyde est diminuée. On a remarqué un optimum de combinaison pour des valeurs du pH situées entre 7 et 9. Jusqu'à un pH de 3 la combinaison de la formaldéhyde avec le collagène est très petite, puis elle se déroule lentement, jusqu'à un pH de 6, devenant très intense pour un pH de 8,7. Au-delà d'un pH de 9, la combinaison est très rapide et donne des produits durs et cassants [10], [11].

Lors de nos essais, faits chaque fois en deux séries, avec des peaux de veau, nous avons exécuté des tannages préalables avec du formol à 36% et des pH de 3,5 à 4, ainsi que de 7 à 7,2. La concentration en formol à 36% était de 1—3% pour les essais faits avec un pH de 7,2, et de 2—8% lors des essais faits avec un pH de 3,5 à 4, en tenant compte que, en milieu acide, la fixation de la formaldéhyde sur la fibre dermique est moindre. Nous avons également examiné l'influence du picklage du cuir ainsi que l'influence de la concentration en Cr_2O_3 des solutions basiques de chrome [12], [14].

Nos études relatives au tannage par le formol-tanin nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

1. Lors du tannage préalable par le formol, la quantité de formaldéhyde fixée par la fibre dermique, si le pH est acide (3,5—4), est plus faible que pour un pH alcalin (7 à 7,2).

Dans les deux cas, l'indice de contraction du cuir tanné est égal à zéro si le tannage au chrome, qui suit le formolage, est effectué avec 1,5% de Cr_2O_3, calculé pour 100 kg de peau en tripe, ce qui indique un tannage complet.

2. La quantité de formaldéhyde fixée sur la fibre dermique augmente avec la quantité de formol utilisée pour le tannage préalable, aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide.

On constate que l'extensibilité et la résistance au fendillement de la face des cuirs tannés au formol-chrome baissent en même temps qu'augmente la quantité de formol utilisée lors du tannage préalable.

3. Le picklage est favorable, en produisant une déformolation partielle, surtout dans les parties extérieures du cuir, ce qui conduit à l'obtention d'un cuir tanné ayant une face moins fragile, ou même pas du tout fragile.

4. Pour obtenir des cuirs à empeignes, de bonne qualité, par le procédé combiné au formol-chrome, il faut que le pourcentage de formol à 36% ne dépasse pas 1—1,5% calculé pour le poids de la peau en tripe, le tannage préalable étant effectué avec un pH = 7 — 7,2, et que le tannage subséquent au chrome, soit exécuté avec 1,5% de Cr_2O_3, calculé pour la peau en tripe, au lieu de 2,5% de Cr_2O_3, quantité habituellement utilisée dans le tannage effectué seulement au chrome. On obtient ainsi des cuirs de bonne qualité tout en économisant 40% de Cr_2O_3 par rapport au tannage exécuté rien qu'au chrome.

Après nos essais de laboratoire, le procédé formol-chrome a été expérimenté semi-industriellement par les usines « Partizanul » de Bacău et « Flacăra Roşie » de Bucarest, avec de bons effets, ainsi qu'il ressort du tableau 3 dont les résultats montrent que l'on a obtenu des produits comparables à ceux tannés seulement au chrome, surtout lorsque le tannage préalable au chrome a été effectué à un pH de 7,0 à 7,2.

Continuant nos recherches de laboratoire au sujet du tannage combiné, nous avons étudié les conditions optima de tannage avec des résines d'urée-formaldéhyde et des sels basiques de chrome.

On connaît l'effet tannant qui a lieu lorsque la peau en tripe est mise en contact avec une solution neutre ou faiblement alcaline d'urée et de formaldéhyde, ou d'un dérivé méthylolyque de l'urée (généralement de la diméthylol-urée) et que l'on acidule ensuite le bain de tannage tout en élevant la température à environ 40°C. Il se produit alors dans le cuir une condensation de la méthylène-urée polymérisée, aboutissant à l'obtention d'un cuir tanné dont la température de contraction varie de 75° à 80°C [13].

Toutefois les peaux tannées avec des résines uréo-formaldéhydiques sont rigides et cassantes après séchage, phénomène qui s'accentue à mesure de l'augmentation de la quantité de résine accumulée dans le cuir.

Le tannage combiné, fait avec des résines d'urée-formaldéhyde et des sels basiques de chrome, atténue beaucoup les inconvénients signalés.

Pour établir les conditions d'application de ce mode de tannage, nous avons étudié l'influence de la concentration en urée et formaldéhyde, produits

Tableau 3

Analyses chimique et physico-mécanique des produits semi-industriels obtenus avec du formol-chrome

	I		II		III
	Formolage au		Formolage au		Tannage avec 2,5% de Cr_2O_3
	pH = 7–7,2	pH = 3,5 – 4	pH = 7–7,2	pH = 3,5 – 4	
Concentration en formol à 36% dans le cas du tannage préalable au formol %	1,0	1,5	1,5	2,0	—
Flexion	résiste	résiste	résiste	résiste	résiste
Allongement à la rupture %	21,0	19,0	20,0	17,0	23,0
Allongement au fendillement de la face %	16,0	15,0	13,0	15,0	20,0
Résistance à la traction kg/mm²	2,70	2,62	2,97	3,82	3,90
Résistance au fendillement de la face kg/mm²	2,26	1,98	2,28	3,11	3,50
Indice de perméabilité à la vapeur d'eau mg	289,6	535,3	508,4	314,3	542,9
Humidité %	14,20	14,23	16,64	15,76	13,82
Cr_2O_3 %	4,94	3,97	4,69	4,23	5,17
Cendres %	6,41	5,56	6,09	5,11	6,01
Matières grasses %	2,84	4,80	2,57	5,74	1,96

que nous avons fait varier de 2 à 10% pour le formol 36% et de 0,75 à 3,5% pour l'urée. Nous avons également examiné l'influence de la concentration en chrome, en employant la quantité de 1,5% de Cr_2O_3, calculée pour la peau

Tableau 4

Analyses chimique et physico-mécanique

Caractéristiques	Échantillons		
	I	II	III *)
Concentration en urée + formol à 36%	1,0% urée + 3% formol	1,8% urée + 5% formol	Tannage au chrome
Flexion	résiste	résiste	résiste
Allongement à la rupture %	22,0	20,0	23,0
Allongement au fendillement de la face %	18,0	19,0	20,0
Résistance à la traction kg/mm²	2,98	2,98	3,90
Résistance de la face kg/mm²	2,55	2,68	3,50
Indice de perméabilité à la vapeur d'eau, mg	478,8	608,0	542,9
Humidité %	15,45	13,80	13,82
Cr_2O_3 %	3,94	4,38	5,17
Cendres %	5,22	5,87	6,01
Matières grasses %	1,82	3,06	1,96

*) L'échantillon III, tanné normalement, provient de la production courante de la tannerie « Partizanul », de Bacău.

en tripe, au lieu de la quantité de 2,5% de Cr_2O_3 qu'on emploie habituellement dans le tannage au chrome proprement dit et nous avons déterminé ensuite les caractéristiques physico-mécaniques des peaux tannées.

Les bons résultats obtenus au laboratoire ont permis à la tannerie « Partizanul » de Bacău d'appliquer ce procédé semi-industriellement (tableau 4) [14].

L'examen des données obtenues nous a permis de constater que le procédé combiné qui a utilisé des résines uréo-formaldéhydiques et des sels basiques de chrome fournit des cuirs pour empeignes d'un aspect très agréable, pleins mais souples et ayant une face très fine.

Toutes les caractéristiques physico-mécaniques des cuirs tannés d'après ce procédé sont très proches de celles des cuirs tannés rien qu'au chrome.

Dans le tannage urée-formol-chrome, les résines urée-formaldéhyde ont un effet très favorable, d'une part parce qu'en se combinant avec la fibre dermique ils contribuent à l'augmentation de la température de contraction des cuirs et, d'autre part, parce qu'une partie de ces résines, polymérisées, contribue, en se déposant entre les fibres dermiques, à l'amélioration du plein des cuirs qui, par leur nature, présentent des flancs très creux. C'est dans le cas des vachettes à fleur corrigée que le procédé urée-formol-chrome donnerait les meilleurs résultats. Enfin, ce procédé de tannage permet une économie en chrome, s'élevant à 40%, étant donné qu'on obtient des cuirs parfaitement tannées avec seulement 1,5% de Cr_2O_3 au lieu de 2,5% comme d'habitude.

Section de l'industrie du cuir, des remplaçants
du cuir et des matières tannantes de l'Institut
Polytechnique
Jassy

Manuscrit reçu à la rédaction le 4 novembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. C. OTIN, G. ALEXA, J. Soc. Int. Chim. Ind. Cuir, **18**, 418 (1934); **19**, 382 (1935).
2. — J. Soc. Int. Chim. Ind. Cuir, **22**, 339 (1938).
3. P. CHAMBARD, R. LASSÈRE, Bul. A.F.C.I.C., **12**, 219 (1935).
4. P. CHAMBARD, G. GASTELLU, J. JULIEN, Bul. A.F.C.I.C., **1**, 11 (1957).
5. L. HOUBEN, J. Soc. Int. Chim. Ind. Cuir, **18**, 509 (1934).
6. G. ALEXA, G. CHIRIŢĂ, Bul. Inst. Polit. Iaşi, **3**, *1—2*, 77 (1957); **5**, *1—2*, 217, 1959.
7. — Studii şi cercetări şt., chimie, Acad. R.P.R., Iaşi, **8**, *2* (1957).
8. H. HERFELD, *Grundlagen der Lederherstellung*. Verlag Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1950, p. 345.
9. F. STATHER, *Gerbereichemie und Gerbereitechnologie*. Akad. Verlag, Berlin, pp. 510—511.
10. O. GERNGROSS, G. RIEHELD, Collegium, **667**, 398 (1926).
11. E. R. THEISS, E. F. OTTENS, J. A. L. C. A., **35**, 330 (1940).
12. G. ALEXA, G. CHIRIŢĂ, AGLAE CHIRIŢĂ, Bul. Inst. Polit. Iaşi, **6**, *1—2*, 193 (1960).
13. R. LASSÈRE, Bul. A.F.C.I.C., **8**, 207 (1961).
14. G. ALEXA, G. CHIRIŢĂ, AGLAE CHIRIŢĂ, H. HASS, V. NĂNESCU, GEORGETA NĂNESCU, Comunicare la sesiunea festivă a centenarului Universităţii Iaşi, oct. 1960.

RECHERCHES SUR LES COLLOÏDES ÉLECTROLYTIQUES D'ASSOCIATION

PAR

E. ANGELESCU

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

L'auteur présente une classification des systèmes dispersés, lyophiles et lyophobes, en prenant en considération la solubilité réciproque et le rapport quantitatif entre les deux phases en présence, et il examine succinctement les facteurs qui influencent le degré lyophile d'un système.

Les résultats obtenus dans l'étude des propriétés physico-chimiques (viscosité, tension superficielle, conductibilité électrique, hystérésis de la transformation sol-gel-sol et solubilité de quelques colloïdes électrolytiques cationiques) corroborent la classification des systèmes dispersés donnée.

Du point de vue théorique, l'étude des colloïdes électrolytiques d'association présente un grand intérêt pour l'élucidation de divers problèmes concernant la structure colloïdale. En étudiant le comportement des substances qui dans un milieu aqueux ou organique donnent naissance à des colloïdes d'association, on peut tirer des conclusions au sujet de la forme, de la structure et des dimensions des micelles. Par la variation de la température et de la concentration et aussi par l'addition de substances propres à modifier le caractère lyophile du système, on a la possibilité de faire varier les dimensions et la structure des micelles. Simultanément varient aussi les propriétés colloïdales du système sans changement de la structure chimique de la molécule initiale qui forme la micelle. En employant des molécules amphipathiques, ayant d'une part une longue chaîne hydrocarbonée et d'autre part un groupement ionisable, on peut réaliser les conditions nécessaires pour l'obtention d'une grande gamme de possibilités concernant l'orientation, la structure et les dimensions des micelles. Le comportement de tels systèmes du point de vue physico-chimique donne aussi des informations utiles sur le mécanisme de formation de la structure colloïdale dans le processus de gélification.

Dans des recherches antérieures, nous avons montré, seul ou avec divers collaborateurs [1] — [9], que les solutions crésolées de savon constituent l'exemple le plus propice à mettre en évidence les relations entre la variation de certaines propriétés physico-chimiques et le caractère lyophile des systèmes colloïdaux.

Dans cette note nous présentons une vue d'ensemble sur les recherches faites dans le dernier temps sur le même sujet. Nous avons été guidés dans ces recherches par l'examen des facteurs qui peuvent modifier le caractère lyophile d'un système colloïdal, facteurs que nous allons examiner succinctement.

LES FACTEURS QUI PEUVENT MODIFIER LE CARACTÈRE LYOPHILE D'UN SYSTÈME COLLOÏDAL

La solubilité réciproque des deux phases en présence: phase dispersée et milieu de dispersion. Une grande solubilité réciproque détermine un caractère lyophile. Les variations de la solubilité réciproque font varier les degrés de lyophilie et de lyophobie du système.

Le rapport entre les volumes des deux phases en présence: un grand rapport phase dispersée/milieu de dispersion (c'est-à-dire augmentation de la concentration du système) accentue le caractère lyophobe tandis qu'un petit rapport (dilution du système) accentue le caractère lyophile.

Le contraste entre les deux parties amphipathiques de la molécule (chaîne hydrocarbonée-hydrophobe et groupement polaire-hydrophile) imprimera à la dispersion un caractère d'autant plus lyophobe que le contraste est plus accusé.

La variation de la température, en faisant varier l'interaction entre la phase dispersée et le milieu de dispersion (surtout la solubilité réciproque), imprimera au système un certain caractère lyophile qui sera d'autant plus accusé que la température est plus élevée.

Le milieu de dispersion modifie la structure des particules colloïdales et par conséquent leur caractère lyophile en déterminant une orientation des molécules amphipathiques avec la chaîne hydrocarbonée ou avec le groupement polaire vers le solvant. La structure de l'interface sera différente selon le caractère polaire ou non polaire du solvant.

La nature de l'ion contraire joue un grand rôle dans le cas des colloïdes électrolytiques d'association (par ex. dans le cas des savons). L'ion contraire influence beaucoup la solubilité réciproque de la phase dispersée et du milieu de dispersion, en imprimant de cette manière au système un certain caractère lyophile. La nature de l'ion contraire peut aussi exercer une influence par les forces de dispersion qui prennent naissance entre les ions colloïdaux et les ions contraires. Une interpénétration des ions transforme les liaisons ioniques en liaisons partiellement covalentes, ce qui peut modifier profondément les relations de solubilité réciproque de la phase dispersée et du milieu de dispersion: les liaisons ioniques déterminent une plus forte solubilité dans les solvants polaires (eau) tandis que les liaisons covalentes déterminent une plus forte solubilité dans les solvants non polaires (type hydrocarbure). De cette manière, on modifie aussi le contraste entre les deux parties amphipathiques de la molécule, avec toutes les conséquences qui s'ensuivent.

L'addition de certaines substances au système peut modifier profondément les rapports entre les deux phases en équilibre, la phase dispersée et le milieu de dispersion. Il y a des substances qui augmentent, d'autres qui diminuent la solubilité réciproque et de telles substances exercent une forte influence sur le caractère lyophile.

Pour les solutions de savons, on peut mentionner parmi les substances les plus importantes à ce point de vue:

— *les acides libres en excès* qui donnent naissance à des savons acides possédant une autre solubilité et un autre caractère que le savon initial;

— *les électrolytes à cations communs* qui influencent profondément la solubilité du savon et autres propriétés des systèmes colloïdaux électrolytiques, tels que la dissociation superficielle, le degré de dispersion, la mobilité des ions, etc.;

— *les homologues inférieurs des molécules amphipathiques* (à plus courte chaîne hydrocarbonée) qui en s'incorporant dans les micelles du savon initial y déterminent une modification de son caractère lyophile;

— *les substances qui sont solubilisées* dans les particules colloïdales du savon déterminent des modifications profondes du caractère lyophile ou lyophobe de la phase dispersée soit en faisant varier son degré de dispersion soit en déterminant une modification de la solubilité réciproque.

Parmi les facteurs analysés, il y en a qui influencent directement le caractère lyophile du système dispersé et d'autres qui l'influencent indirectement par la modification des facteurs à action directe sur celui-ci. Parmi les facteurs qui ont une action directe, les plus importants pour la caractérisation du degré de lyophilie ou de lyophobie des systèmes dispersés sont:

— la solubilité réciproque des phases et

— le rapport quantitatif entre le volume de la phase dispersée et le volume du milieu de dispersion.

En prenant ces deux facteurs comme critériums pour la caractérisation des systèmes dispersés, on peut faire la classification suivante de ces systèmes:

CLASSIFICATION DES SYSTÈMES DISPERSÉS DU POINT DE VUE DE LEUR CARACTÈRE LYOPHILE OU LYOPHOBE

Critériums: 1) solubilité réciproque des phases en présence
2) le rapport quantitatif — φ — entre le volume de la phase dispersée et le volume du milieu de dispersion.

Systèmes à solubilité réciproque	Complète	(φ quelconque)	— système homogène, mélange liquide.
	Limitée	(φ au-dessous de la limite de miscibilité)	— solution avec solvatation, complexes moléculaires, hydrates.
		(φ au-dessus de la limite de miscibilité)	— système hétérogène *lyophile*.

Systèmes à solubilité unilatérale	(φ au-dessous de la limite)	— système homogène, solution sans solvatation, dispersion moléculaire, etc.
	(φ au-dessus de la limite)	— système hétérogène *lyophobe*.

On peut agir soit sur l'interaction de la phase dispersée et du milieu de dispersion soit sur le rapport quantitatif entre les phases. Dans les deux cas, les propriétés du système seront profondément changées.

★

En 1930, nous avons montré [1] que la variation de la viscosité d'une solution de savon en fonction de la quantité de crésol ajouté peut être représentée schématiquement par la courbe de la figure 1. La courbe est constituée de deux portions distinctes: une partie (I) présentant un maximum accusé et une autre partie (II) présentant une variation linéaire de la viscosité.

Dans le cas des solutions diluées ou des solutions étudiées à haute température, la variation de la viscosité est linéaire, mais pour les solutions concentrées ou étudiées à des températures moyennes, la viscosité présente au commencement un maximum accusé et à partir d'une certaine concentration de crésol la variation devient linéaire. Le maximum est d'autant plus accusé que le savon possède une chaîne d'atomes de C plus longue, que la solution est plus concentrée, que la température est plus basse et, en fonction de l'isomérie du crésol, dans l'ordre *ortho* < *méta* < *para*.

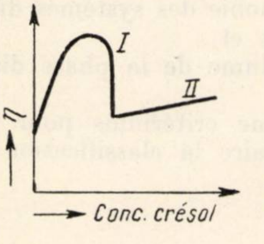


Fig. 1. — Variation de la viscosité d'une solution de savon en fonction de la quantité de crésol ajouté.

D'autre part, un savon à chaîne non saturée (l'oléate), ayant une plus grande solubilité dans l'eau, détermine un maximum moins accusé que le savon saturé correspondant (le stéarate).

En ce qui concerne l'influence des substances ajoutées, on constate qu'il y en a qui font augmenter le maximum (l'acide gras libre en excès, les électrolytes à cations communs, etc.) et d'autres qui font diminuer ce maximum (savon inférieur à chaîne hydrocarbonée plus courte, etc.).

En d'autres termes, on constate que la présence d'un maximum de viscosité indique la présence de micelles colloïdales dans la solution et que les facteurs qui font varier le caractère lyophile ou lyophobe du savon fixent l'importance de ce maximum.

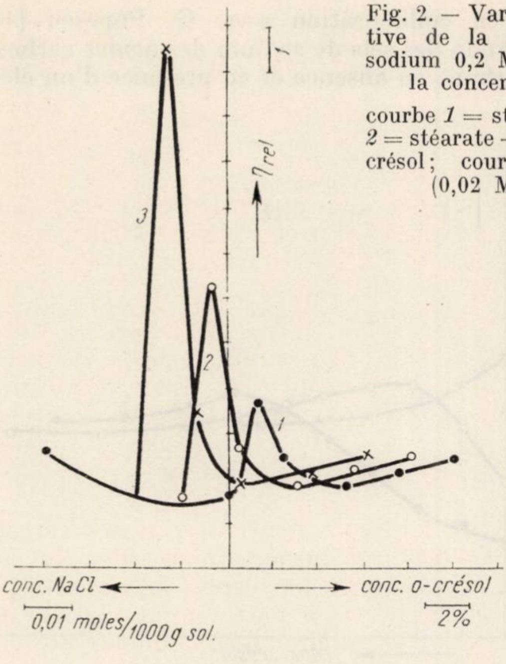


Fig. 2. — Variation de la viscosité relative de la solution de stéarate de sodium 0,2 M, à 50°C, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol:

courbe *1* = stéarate + *o*-crésol; courbe *2* = stéarate + 5% (0,01 M) NaCl + *o*-crésol; courbe *3* = stéarate + 10% (0,02 M) NaCl + *o*-crésol.

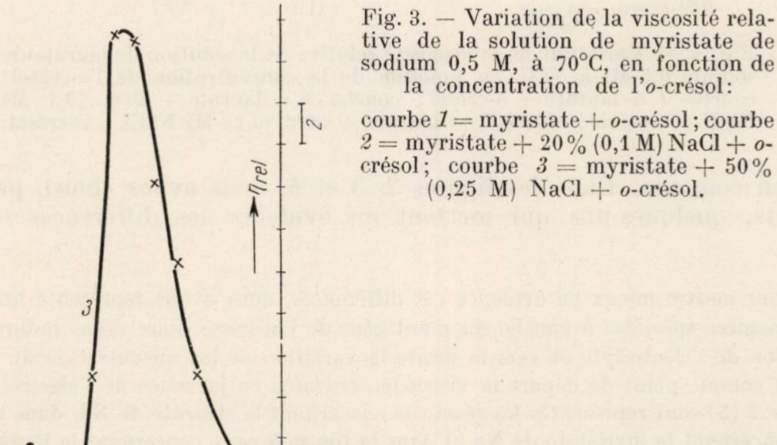


Fig. 3. — Variation de la viscosité relative de la solution de myristate de sodium 0,5 M, à 70°C, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol:

courbe *1* = myristate + *o*-crésol; courbe *2* = myristate + 20% (0,1 M) NaCl + *o*-crésol; courbe *3* = myristate + 50% (0,25 M) NaCl + *o*-crésol.

Nous avons complété, en collaboration avec G. Popescu [10], nos recherches antérieures par l'étude des sels de sodium des acides carboxyliques saturés à 8—14 atomes de carbone en absence et en présence d'un électrolyte à cation commun. Dans les figures 2, 3 et 4, nous avons choisi, parmi nos résultats, quelques-uns qui mettent en évidence les différences entre les savons.

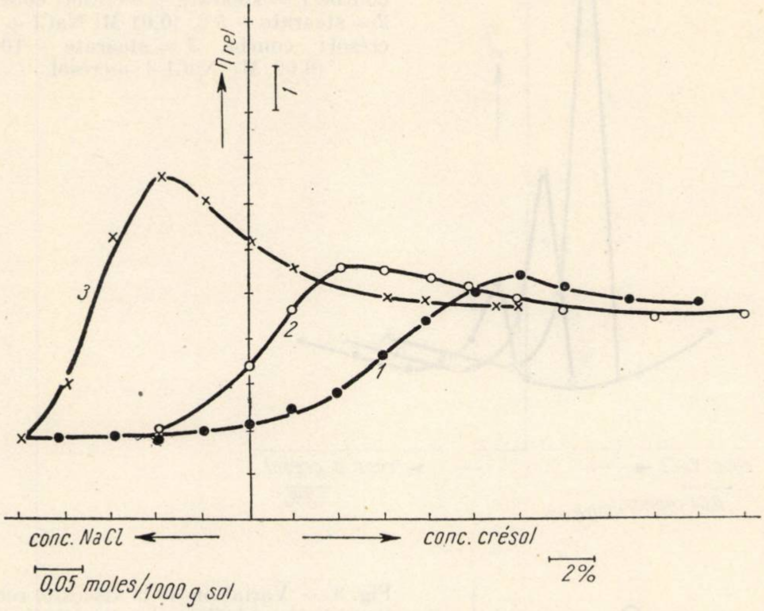


Fig. 4. — Variation de la viscosité relative de la solution de laurate de sodium 0,5 M, à 50°C, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol: courbe *1* = laurate + *o*-crésol; courbe *2* = laurate + 20% (0,1 M) NaCl + *o*-crésol; courbe *3* = laurate + 50% (0,25 M) NaCl + *o*-crésol.

Pour mettre mieux en évidence ces différences, nous avons représenté les résultats d'une manière spéciale: à gauche du point zéro de l'abscisse nous avons indiqué la concentration de l'électrolyte et vers la droite la variation de la concentration du crésol, en prenant comme point de départ la viscosité constatée en présence de l'électrolyte. Dans la figure 2 [5] sont représentés les résultats concernant le stéarate de Na, dans la figure 3 ceux concernant le myristate de Na et dans la figure 4 ceux concernant le laurate de Na. La comparaison des figures nous conduit à la conclusion que pour les savons à chaîne hydrocarbonée plus courte le maximum de viscosité est moins accusé et qu'il se produit dans des solutions plus concentrées (0,2 M pour le savon à 18 atomes de C, 0,5 M pour les savons à 12 et à 14 atomes de C, 0,75 M pour le savon à 10 atomes de C; pour le savon à 8 atomes de C, le maximum de viscosité ne se produit même pas à la concentration de 1 M). En ce qui concerne l'influence de l'électrolyte ajouté, on constate que les maximums de viscosité augmentent avec la concentration de celui-ci et sont déplacés vers des concentrations plus faibles de crésol.

La présence d'une double liaison dans la chaîne hydrocarbonée du savon détermine une augmentation de l'énergie libre de celle-ci, ayant comme conséquence une diminution du contraste entre les deux parties amphipathiques de la molécule, et une augmentation de son caractère lyophile.

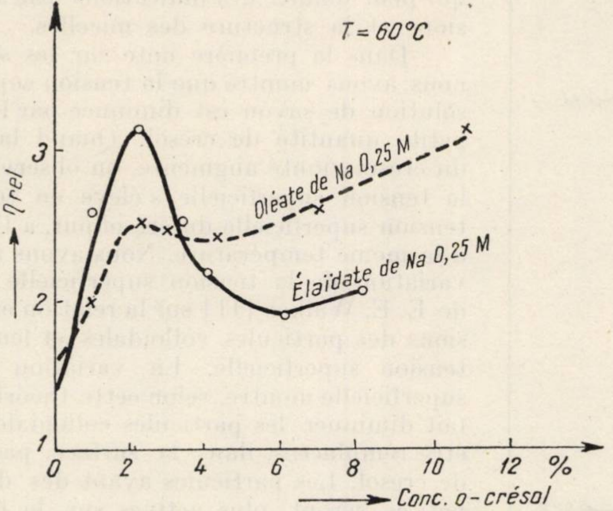


Fig. 5. — Variation de la viscosité relative des solutions d'élaïdate de sodium (courbe 1) et d'oléate de sodium (courbe 2) 0,25 M, à 60°C, en fonction de la concentration de l'*o*-crésol.

En concordance avec cette augmentation du caractère lyophile du savon, on constate que le maximum de viscosité est moins accusé pour l'oléate et pour l'élaïdate que pour le stéarate de sodium [10].

En ce qui concerne la différence entre les deux isomères, nous avons représenté, dans la figure 5, le comportement viscosimétrique des solutions d'oléate et d'élaïdate de sodium 0,25 M à 60°C.

On constate entre les deux isomères une nette différence: tandis que le maximum est plus accusé pour l'isomère *trans*, la variation linéaire montre une plus grande viscosité pour l'isomère *cis*. Cela montre que dans la région où il y a des micelles colloïdales c'est l'isomère *trans* qui agit le plus sur la viscosité, tandis que dans la région à dispersion moléculaire c'est l'isomère *cis*. Cela doit être dû soit à la forme des molécules soit à leur degré de solvatation qui est probablement plus fort pour l'isomère *cis*, le plus réactif.

Nous avons étudié ensuite un savon possédant dans la chaîne hydrocarbonée non seulement une double liaison mais aussi un groupement OH — le ricinoléate de sodium [10]. Le groupement OH, polaire et hydrophile, détermine une diminution du contraste entre les deux groupements amphipathiques encore plus grande qu'une double liaison seule, en augmentant la solubilité dans le milieu de dispersion, et par conséquent en accusant le caractère lyophile du système. En effet, nous avons constaté, pour les solutions de ricinoléate, que l'addition du crésol, même en présence d'un électrolyte, ne détermine pas l'apparition du maximum de viscosité. Toutes les observations faites sur les solutions de ricinoléate conduisent à la conclusion que celles-ci ne contiennent pas des micelles colloïdales.

Une autre propriété des solutions crésolées, que nous avons étudiée, a été la tension superficielle, qui peut donner des indications utiles sur les dimensions et la structure des micelles.

Dans la première note sur les savons crésolés, nous avons montré que la tension superficielle d'une solution de savon est diminuée par l'addition d'une petite quantité de crésol. Quand la concentration du crésol ajouté augmente, on observe pourtant que la tension superficielle s'élève en tendant vers la tension superficielle du crésol pur, à l'état de fusion, à la même température. Nous avons interprété cette variation de la tension superficielle par la théorie de E. E. Walker [11] sur la relation entre les dimensions des particules colloïdales et leur action sur la tension superficielle. La variation de la tension superficielle montre, selon cette théorie, que le crésol fait diminuer les particules colloïdales, qui peuvent être remplacées, dans la surface, par les molécules de crésol. Les particules ayant des dimensions plus petites seront plus actives sur la tension superficielle, ce qui explique la présence d'un minimum de la tension superficielle.

Pour mettre mieux en évidence la relation entre le maximum de la viscosité et le minimum de la tension superficielle, nous avons représenté dans la figure 6 la variation de ces deux grandeurs en fonction du crésol ajouté.

Des recherches ultérieures faites en collaboration avec Y. Davidescu sur la variation de la tension superficielle des solutions crésolées dans différentes conditions expérimentales, nous ont conduit aux constatations suivantes [12]:

Les savons, tant de sodium que de potassium, présentent, en présence des crésols, un minimum de la tension superficielle. Ce minimum est plus accusé à basse température et dans des solutions plus concentrées. Les sels de potassium sont plus actifs que ceux de sodium. L'addition d'un acide gras libre en excès aux solutions de palmitate ou de

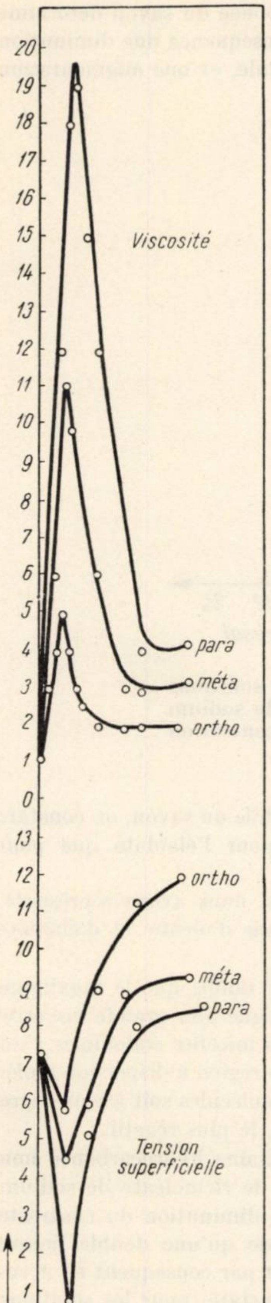


Fig. 6. — Variation de la tension superficielle et de la viscosité de la solution de stéarate de sodium (0,2 M) à 50°C, en fonction de la concentration des crésols isomères.

stéarate détermine une diminution de la tension superficielle et l'addition du crésol à ces solutions, contenant savon et acide libre, détermine une augmentation rapide de la tension superficielle.

En ce qui concerne l'isomérie des crésols, on observe que l'augmentation de la tension, au-delà du minimum, est plus grande pour l'*ortho*-crésol et diminue dans l'ordre *ortho* > *méta* > *para*.

Toutes les constatations expérimentales sont en concordance avec la théorie de Walker si l'on admet que les crésols produisent une dispersion des particules colloïdales et que la solvatation du savon augmente dans l'ordre *ortho* < *méta* < *para*.

Cette conclusion, corroborée par les autres constatations faites par nous dans l'étude des autres propriétés colloïdales, a été contrôlée en analysant, d'une part, l'écume produite dans la solution par un courant d'air et, d'autre part, la solution restante en ce qui concerne leur contenu en crésol et en savon [13].

Nous avons constaté que le rapport entre le crésol passé dans l'écume (c'est-à-dire dans la solution superficielle) et le crésol resté en solution est plus grand pour l'*ortho*-crésol que pour le *para*-crésol, tandis que le rapport entre le savon passé dans l'écume et celui resté en solution est moindre pour l'*ortho* que pour le *para*-crésol. Cette constatation, quoique les résultats soient seulement qualitatifs, nous conduit à la conclusion que l'*ortho*-crésol déplace en surface, plus facilement que le *para*-crésol, les particules de savon crésolé, ce qui est en parfaite concordance avec l'hypothèse que la solvatation augmente dans l'ordre *ortho* < *méta* < *para*.

Une des propriétés les plus caractéristiques des colloïdes électrolytiques d'association est la conductibilité électrique. Cette propriété a été étudiée par maints auteurs surtout du point de vue de la concentration critique micellaire.

En ce qui concerne les solutions de savons crésolés, nous avons montré que la variation de la conductibilité électrique d'une solution de savon en fonction de la quantité de crésol ajouté est représentée par une courbe caractéristique: la conductibilité augmente au commencement, atteint un maximum pour une certaine concentration de crésol et décroît ensuite lentement. Cette variation peut être interprétée en admettant que le crésol produit, par la dispersion du colloïde électrolytique, une augmentation du nombre de particules chargées, capables de conduire le courant électrique [8].

Dans le but de faire une comparaison entre les comportements viscosimétrique et conductométrique des savons crésolés, nous avons représenté dans la figure 7 la variation de la conductibilité (les courbes λ) et celle de la viscosité (les courbes η) de la même solution de stéarate de Na 0,2 M, à 50°C, en fonction de la concentration des trois crésols isomères.

On observe, pour la viscosité, un maximum bien accusé tandis que pour la conductibilité le maximum est très plat. De plus, au lieu de diminuer avec l'augmentation de la viscosité, la conductibilité augmente elle aussi et continue à augmenter même après que la viscosité a atteint le maximum et commence à diminuer. Cela montre le manque de corrélation entre les particules qui déterminent l'augmentation de la viscosité et celles qui prennent part au transport électrique.

En ce qui concerne l'influence de l'isomérie du crésol, on constate que les différences entre les conductibilités électriques imprimées par les divers isomères sont très petites tandis que les différences entre leurs actions sur la viscosité sont énormes. D'autre part, on constate que l'ordre des influences des trois isomères est inversé.

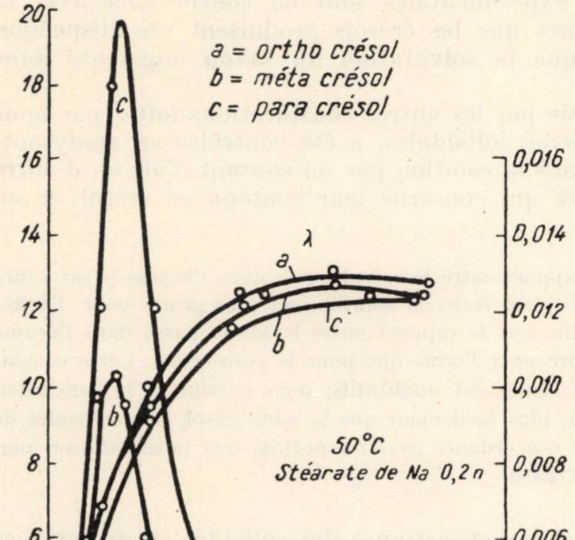


Fig. 7. — Variation de la conductibilité électrique (λ) et de la viscosité relative (η) de la solution de stéarate de sodium 0,2 M à 50°C, en fonction de la concentration des crésols isomères:

courbe *a* = stéarate + *o*-crésol;
courbe *b* = stéarate + *m*-crésol;
courbe *c* = stéarate + *p*-crésol.

L'influence de la température sur la conductibilité électrique de ces solutions se manifeste par une variation linéaire pour les solutions qui ne gélatinisent pas tandis que, pour les solutions qui gélatinisent, on observe une variation brusque de la conductibilité au moment de la gélification.

La constatation que l'augmentation de la viscosité par addition de crésol ne fait pas diminuer la conductibilité électrique tandis que l'augmentation de la viscosité produite par abaissement de la température exerce, au moment de la gélification, une influence marquée sur celle-ci, peut être interprétée en admettant que dans les solutions de savons il y a deux sortes de gélifications: une gélification par solvatation et contact des particules solvatées (correspondant au lyogel) et une autre se produisant par inversion des phases, selon la théorie de M. Fischer [14], ou par cristallisation de la phase dispersée (correspondant au coagel). Dans le premier cas, la conductibilité électrique ne s'en ressent pas tandis que dans le second il y a un changement brusque de conductibilité.

La différence entre les deux sortes de gélifications doit se manifester aussi par l'absence ou la présence d'une hystérésis de la conductibilité.

En collaboration avec M. Radu [15], nous avons étudié l'hystérésis de la conductibilité électrique dans différentes conditions expérimentales, en faisant varier surtout les facteurs qui influencent le plus le caractère lyophile ou lyophobe du système. Nous avons modifié ce caractère soit en ajoutant au système un agent lyophobisant (tel que l'acide libre en excès ou un électrolyte à cation commun) soit un agent lyophilisant (tel qu'un savon inférieur ou du crésol), soit simultanément un agent lyophilisant et un autre lyophobisant.

Les systèmes contenant un savon pur ou un savon en présence d'un électrolyte (NaCl) présentent une hystérésis accusée de la conductibilité électrique surtout dans le domaine de la gélification. Nous avons pris comme mesure de cette hystérésis la différence entre les conductibilités correspondant à la transformation du sol en gel et du gel en sol. Les solutions qui présentent de l'hystérésis présentent aussi des écarts négatifs à la conductibilité additive.

Nos recherches ont montré que l'influence prédominante de l'électrolyte consiste dans la modification du degré de dispersion du savon avec la rétrogradation de la dissociation superficielle, à cause de la formation de particules de plus en plus grandes. L'hystérésis devient plus accusée avec la concentration de l'électrolyte et elle est d'autant plus grande que le savon a un caractère plus hydrophobe, parce que dans ce cas les forces de cohésion du gel sont plus fortes.

Dans le gel, à grande concentration en électrolyte, la conductibilité du système est à peu près celle de l'électrolyte seul, en d'autres termes, la contribution du savon à la conductibilité du mélange est à peu près nulle. L'électrolyte masque complètement la présence du savon dans la solution.

En ce qui concerne les mélanges de palmitate et stéarate de sodium on constate que le palmitate, ajouté en petite quantité à un savon supérieur, agit d'une manière semblable à celle d'un électrolyte, en diminuant le degré de dispersion du système ; si la concentration est plus grande, le savon inférieur exerce une action solubilisante sur le savon supérieur en augmentant son caractère lyophile et modifiant en même temps la structure des micelles par la formation de micelles mixtes.

La variation de l'hystérésis et des écarts à la conductibilité additive des mélanges de palmitate et stéarate en présence de NaCl montre qu'avec l'augmentation de la concentration en NaCl, la probabilité de la formation de micelles mixtes de palmitate-stéarate diminue.

En présence de crésol, qui augmente le caractère lyophile du savon, l'importance de l'hystérésis de la conductibilité est abaissée et peut même disparaître complètement. D'autre part, en présence de crésol, la proportion de lyogel dans le gel formé est augmentée aux dépens de la proportion de coagel.

L'hystérésis de la conductibilité électrique dans le processus de la transformation sol-gel-sol d'une solution de savon peut être attribuée à une variation de la structure colloïdale ou au degré de dispersion du système. Afin d'avoir des informations plus amples sur les changements de structure qui se produisent pendant le chauffage et le refroidissement d'une solution de savon, nous avons étudié, en collaboration avec O. Hörer [16], l'hystérésis d'autres propriétés physico-chimiques de ces systèmes. En tenant compte que pendant le refroidissement d'une solution de savon il se produit une turbidité intense, nous avons étudié la variation de cette propriété en fonction de la température.

Nous avons déterminé la turbidité apparente par transmission, en employant la relation connue

$$\tau = \frac{2,303}{1} \log \frac{I_0}{I}.$$

En effectuant des mesures de turbidité apparente sur des échantillons dans le même état, à différentes longueurs d'onde, on peut calculer l'exposant de la longueur d'onde, n. Selon les données de T. Teorell [17] il y a une relation inverse entre la valeur de l'exposant et les dimensions des éléments dispersés. L'exposant diminue en valeur absolue de 4 vers 0. Nous avons calculé l'exposant en employant la relation:

$$\tau = A\lambda^{-n},$$

c'est-à-dire:

$$n = \Delta \log \tau / \Delta \log \frac{1}{\lambda} \cdot$$

En tenant compte que le temps nécessaire à l'établissement d'une valeur constante pour la turbidité des gels dépasse beaucoup le temps nécessaire pour atteindre une valeur constante pour la conductibilité électrique, nous avons utilisé une méthode de refroidissement et de chauffage par échelons dans un intervalle de températures de 33° à 64°C (échelons de 2°, 3° et 5° à des intervalles de 15, 22 et 36 minutes).

L'étude turbidimétrique de la gélification et du retour à l'état de sol par la variation de la température a permis l'établissement d'une corrélation entre le caractère lyophile-lyophobe et la température de refroidissement: l'abaissement de la température de refroidissement imprime au système un caractère plus lyophobe mis en évidence par une hystérésis très accusée de la turbidité (fig. 8).

L'hystérésis est mesurée par l'aire de la surface comprise entre les courbes de refroidissement et de chauffage. Les données turbidimétriques, en donnant la possibilité d'évaluer l'exposant de la longueur d'onde, ont mis en évidence les étapes par lesquelles passe le système pendant la gélification.

On a pu identifier trois étapes dans le processus de gélification du stéarate de sodium 0,1 M:

I. Séparation d'agrégats floconneux qui déterminent une augmentation de la turbidité et une diminution de la valeur de l'exposant de la longueur d'onde; le système reste fluide.

II. Apparition et développement de certaines zones de gel (la gélification proprement dite), accompagnés d'une grande augmentation de la valeur de l'exposant de la longueur d'onde.

III. Séparation dans le système de portions opaques (recristallisation) avec l'augmentation de la turbidité et la diminution de la valeur de l'exposant de la longueur d'onde.

Ces trois étapes correspondent aux structures qui résultent des travaux de R. Zsigmondy et W. Bachmann [18] pour le stéarate de sodium, reproduites schématiquement dans la figure 9.

Dans le processus inverse — retour à l'état de sol par échauffement — on peut constater des variations caractéristiques de l'hystérésis selon l'étape dans laquelle a été situé le gel à la suite du refroidissement (en fonction de la température finale du gel et de la durée de refroidissement).

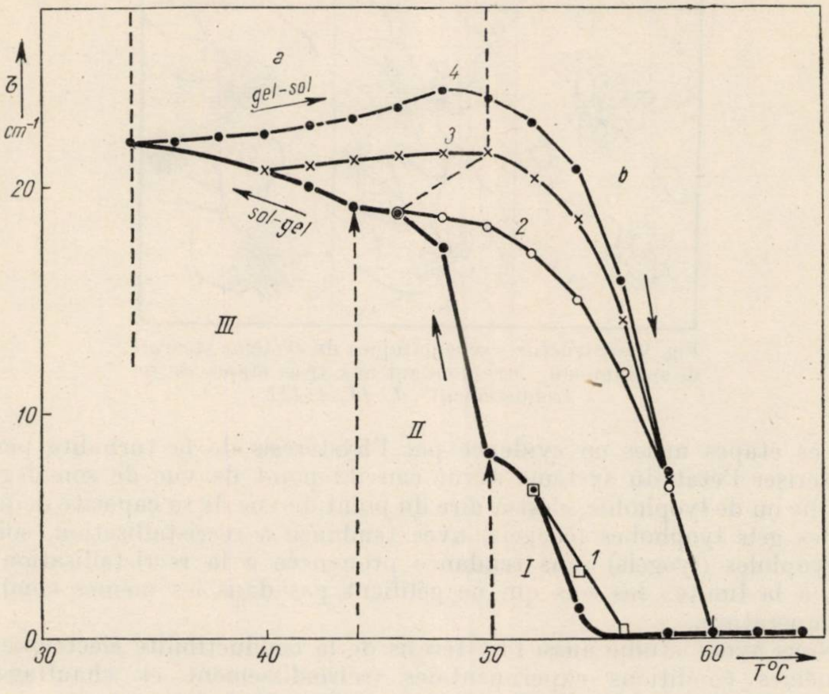


Fig. 8. — Variation de la turbidité apparente dans le processus sol-gel-sol en fonction de la température de la solution de stéarate de sodium 0,1 M et en fonction de la température finale de refroidissement:

courbe *1* = refroidi jusqu'à 50°C; courbe *2* = refroidi jusqu'à 46°C;
courbe *3* = refroidi jusqu'à 40°C; courbe *4* = refroidi jusqu'à 36°C.

a) Le retour de l'étape I, qui contient des agrégats distincts en dispersion grossière, est déterminé par l'agitation thermique. La forme lamellaire des éléments constitutifs des agrégats, leur structure lâche et les points de jonction relativement faibles rendent ces agrégats sensibles aux chocs moléculaires, d'où résulte une hystérésis très faible.

b) Le retour de l'étape II, où la structure est fibrillaire, présente une très forte hystérésis, et indique l'existence de processus antagoniques distincts. Les températures de gélification et de retour à l'état de sol sont décalées.

c) Le retour de l'étape III implique plusieurs variantes en fonction de l'importance du processus de recristallisation et des conditions d'échauffement (vitesse, températures finales), qui sont:

— retour avec inhibition du processus de recristallisation, surtout dans le cas des vitesses de refroidissement et d'échauffement assez grandes;

— retour avec continuation du processus de recristallisation, surtout dans le cas de faibles vitesses de refroidissement et d'échauffement.

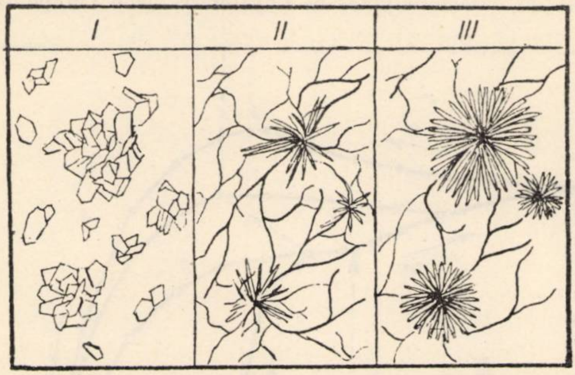


Fig. 9.—Structures schématiques du système stéarate de sodium-eau, correspondant aux trois étapes de refroidissement: *I*, *II* et *III*.

Les étapes mises en évidence par l'hystérésis de la turbidité peuvent caractériser l'état du système savon-eau du point de vue de son degré de lyophilie ou de lyophobie, c'est-à-dire du point de vue de sa capacité de former soit des gels lyophobes (coagels) avec tendance à recristallisation, soit des gels lyophiles (lyogels) sans tendance prononcée à la recristallisation, soit enfin, à la limite, des sols qui ne gélifient pas dans les mêmes conditions de température.

Nous avons étudié aussi l'hystérésis de la conductibilité électrique dans les mêmes conditions expérimentales (refroidissement et chauffage par échelons) [19] et nous avons trouvé:

— que dans l'étape I, la conductibilité électrique ne présente aucune variation sensible, ce qui indique qu'il n'y a pas de dépendance entre la conductibilité et le degré de dispersion du système colloïdal;

— le domaine de variation de la longueur d'onde, au passage de l'étape I à l'étape II de gélification, coïncide avec le domaine de grande variation de la conductibilité électrique, pendant le processus de gélification;

— le processus de recristallisation, qui est accompagné d'une modification importante du degré de dispersion du gel mis en évidence par les mesures turbidimétriques, ne correspond pas à une variation sensible de la conductibilité.

Les données calorimétriques et dilatométriques [19], obtenues dans l'étude du même système et dans les mêmes conditions expérimentales, concordent avec les données turbidimétriques; d'autre part, ces résultats donnent la possibilité de connaître la cinétique du processus de gélification et de calculer son énergie d'activation.

Une catégorie intéressante de colloïdes électrolytiques est celle des colloïdes électrolytiques cationiques. Nous avons commencé en collaboration avec A. Nicolescu et Em. Bărbulescu [20] une étude systématique de ces colloïdes. De nombreuses propriétés des colloïdes et spécialement celles qui sont déterminées par leur caractère lyophile dépendent non seulement de la micelle ionique colloïdale mais aussi de l'ion antagonique, non colloïdal. D'autre part, les nombres de transport des colloïdes électrolytiques, tant anioniques que cationiques, ont montré qu'à l'électrolyse il se produit un transport d'ions non colloïdaux vers l'électrode où est transporté l'ion colloïdal, comme si des ions non colloïdaux étaient englobés dans l'ion colloïdal.

Ces constatations suggèrent l'hypothèse qu'entre les ions des molécules amphipathiques agissent des forces de dispersion dues à la polarisation des ions. Les électrovalences des ions des colloïdes électrolytiques se transforment en liaisons partiellement covalentes et le caractère de covalence sera d'autant plus accusé que la polarisation sera plus forte. L'anion est plus polarisable que le cation et par conséquent plus déformable. Grâce à cette circonstance, il est probable que l'influence de l'ion non colloïdal antagonique sur l'ion colloïdal soit plus accusée pour les colloïdes électrolytiques cationiques que pour les anioniques.

D'autre part, si dans la molécule amphipathique on fait agir des influences inductives sur l'atome positif par des substitutions appropriées, on pourra augmenter ou diminuer la polarisation de l'anion, ayant comme conséquence des modifications profondes des propriétés colloïdales.

Afin de contrôler cette hypothèse de travail, nous avons préparé et étudié, du point de vue colloïdal, quelques sels d'ammonium quaternaire — des iodures et des chlorures de N-cétyl-picolinium, α, β et γ, — sur lesquels on pourrait préciser les influences exercées tant par le groupement méthyle, situé en diverses positions du noyau pyridique, que par la nature de l'anion.

Nous avons étudié jusqu'à présent la solubilité des sels de cétyl-picolinium dans l'eau et dans le benzène, leur concentration critique micellaire et le point de Krafft. En ce qui concerne la solubilité dans l'eau, nous avons constaté que celle-ci est plus grande pour les sels à anion moins déformable; en effet, les iodures de cétyl-picolinium sont beaucoup moins solubles que les chlorures respectifs. Mais en ce qui concerne la solubilité dans un solvent non polaire (le benzène), on constate le contraire, c'est-à-dire que la solubilité des iodures est plus grande que celle des chlorures. Ces différences de solubilité sont en concordance avec l'hypothèse que dans les sels à anion plus déformable le caractère de covalence est plus accentué, d'où résulte une solubilité plus grande dans les solvents non polaires.

Nous avons constaté aussi une influence nette du groupement méthyle sur les propriétés colloïdales des sels de N-cétyl-picolinium selon sa position dans le noyau pyridique. Cette influence se manifeste tant sur les solubilités dans l'eau et dans le benzène que sur les concentrations critiques micellaires et sur les points de Krafft des sels étudiés.

CONCLUSION

La variation des propriétés physico-chimiques des systèmes colloïdaux en fonction de leur degré lyophile ou lyophobe est caractéristique et donne la possibilité d'apprécier certains changements des dimensions et de la structure des micelles colloïdales.

Le degré de lyophilie ou de lyophobie d'un système n'est pas fixe mais dépend des conditions expérimentales et il dépend précisément des facteurs qui influencent l'action réciproque de la phase dispersée et du milieu de dispersion (solubilité réciproque, concentration, température, rapport entre les parties amphipathiques de la molécule, ions antagoniques, addition des substances à action lyophilisante ou lyophobisante, etc.).

Les résultats obtenus par nous dans l'étude de la viscosité, de la tension superficielle, de la conductibilité électrique, de l'hystérésis de la transformation sol-gel-sol et de la solubilité de quelques colloïdes électrolytiques cationiques corroborent la classification des systèmes dispersés selon les critériums pris en considération: la solubilité réciproque et le rapport quantitatif entre les deux phases en présence.

Centre de Recherches Chimiques
de l'Académie de la République Populaire Roumaine,
Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 9 janvier 1962

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Angelescu, D. M. Popescu, Kolloid Z., **51,** 247, 336 (1930).
2. E. Angelescu, Trabajos del IX Congreso Internacional de Qúimica Pura y Aplicada, Madrid, 1934, Tome II, 506.
3. E. Angelescu, Viorica Ciortan, Kolloid Z., **82,** 164, 304 (1938).
4. E. Angelescu, Atti del X Congresso Internazionale di Chimica, Roma, **2,** 77 (1938).
5. E. Angelescu, Viorica Ciortan, Kolloid Z., **89,** 47 (1939).
6. E. Angelescu, S. Szasz, Kolloid Z., **90,** 302 (1940).
7. E. Angelescu, Kolloid Z., **92,** 94 (1940).
8. E. Angelescu, Alice Woinarosky, Kolloid Z., **92,** 99, 355 (1940); **93,** 199 (1940).
9. E. Angelescu, T. Manolescu, Kolloid Z., **94,** 319 (1941); **96,** 75 (1941).
10. E. Angelescu, Georgeta Popescu, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **7,** 187 (1959); **8,** 565 (1960); **9,** 447, 593 (1961).
11. E. E. Walker, J. Chem. Soc. (London), **1921,** 1521.
12. E. Angelescu, Yvette Davidescu, Kolloid Z., **158,** 135 (1958); **162,** 110 (1959); **163,** 132 (1959).
13. E. Angelescu, Yvette Davidescu, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **6,** 391 (1958).
14. M. H. Fischer, Kolloid-Beihefte, **15,** 35 (1922).
15. E. Angelescu, Minodora Radu, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **6,** 403, 503, 519 (1958); **8,** 399 (1960).
16. E. Angelescu, O. Hörer, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **8,** 387 (1960); **9,** 69 (1961).
17. T. Teorell, Kolloid Z., **53,** 322 (1930).
18. R. Zsigmondy, W. Bachmann, Kolloid Z., **11,** 145 (1912).
19. E. Angelescu, O. Hörer, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **10,** 147 (1962).
20. E. Angelescu, Ala Nicolescu, Emilia Bărbulescu, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **9,** 357 (1961).

ACTION DES SUBSTITUANTS SUR LES PROPRIÉTÉS DES COMBINAISONS COMPLEXES

par

VIRGIL ARMEANU

On expose brièvement les résultats obtenus dans l'étude de l'influence des substituants dans les molécules des réactifs organiques sur les propriétés analytiques des combinaisons complexes obtenues avec différents ions métalliques. On indique de nouvelles méthodes d'analyse, fondées sur ces résultats.

Ce problème qui nous préoccupe depuis plusieurs années puise son origine dans la théorie de la structure chimique élaborée par Butlerov, développée ensuite par Markovnikov, qui s'occupe de l'influence mutuelle des atomes dans une molécule. Nous nous sommes proposé d'étudier, à des fins analytiques, l'influence des différents substituants dans les molécules des réactifs organiques, sur les propriétés des combinaisons complexes formées avec des ions simples ou complexes.

Les travaux sur les combinaisons complexes de S. A. Vosnessenski [1], V. I. Kouznetzov [2], D. I. Riabtchikov [3], C. B. Iatzimirski [4], etc., qui ont étudié ces combinaisons par les méthodes de la chimie physique, sont très importants pour la chimie analytique.

Nos recherches tendent à prévoir et à obtenir de nouveaux réactifs pour divers éléments, réactifs possédant une grande sensibilité et une spécificité meilleure. Pour prévoir le sens de la modification des propriétés analytiques (produit de solubilité, constante d'instabilité, spectre d'absorption de la lumière, limite de perception ou de dilution) après l'introduction de différents substituants, ou par une variation de structure, on doit disposer d'un matériel expérimental très riche. Or les constantes connues sont peu nombreuses et incomplètes, par suite des difficultés des synthèses et des conditions de travail en solutions très diluées, à la limite des erreurs expérimentales.

1. LES COMBINAISONS COMPLEXES DES ACILOÏNOXIMES

On a étudié l'influence de la substitution du radical phényle par le furyle dans une aciloïnoxime. On connaît un réactif sensible et spécifique du cuivre: l'alpha-benzoïnoxime (Cupron) $C_6H_5-CHOH-C(:NOH)-C_6H_5$, proposé par F. Feigl [5] en 1923 pour le cuivre et pour le moliybdène (VI), le tungstène (VI), le chrome (VI), le niobium (V) et le vanadium (V).

En 1925 F. Feigl, G. Sicher et O. Singer [6] dans une étude sur le groupement des atomes — C(OH)—C(:NOH) — qui manifeste de l'affinité pour le cuivre, ont synthétisé une série nombreuse d'aciloïnoximes, dont la furoïnoxime $C_4H_3O-CHOH-C(:NOH)-C_4H_3O$. Ils ont trouvé que celle-ci forme une combinaison complexe interne (chélatique), de couleur vert foncé, avec les sels de cuivre, insoluble dans l'ammoniaque diluée.

Etudiant la sensibilité de cette réaction [7], nous avons trouvé qu'avec l'alpha-furoïnoxime on peut déceler, dans une goutte sur papier filtre (en travaillant dans les conditions spécifiées), 0,011 γ Cu, la limite de dilution étant de 1: 2 000 000 = 5.10^{-7}. La sensibilité de cette réaction pour le cuivre est supérieure à celle obtenue avec la benzoïnoxime. En partant de cette réaction, on a élaboré deux méthodes pour le dosage micro- et macrogravimétrique du cuivre par l'alpha-furoïnoxime [8], l'erreur probable étant de $\pm$ 0,096%, respectivement 0,112% de Cu. Le réactif a une spécificité suffisamment grande; dans les conditions indiquées il ne donne aucune réaction avec les ions des groupes H_2S et $(NH_4)_2S$: Pb, Ag, Hg, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Zn, Mn, Cr, Al et Fe (II), à l'exception du Co et du Ni qui donnent des précipités colorés, tandis que le Fe (III) ne précipite pas, mais produit une coloration rouge.

En continuant les recherches sur l'isomère bêta-furoïnoxime, on a trouvé qu'il s'agit également d'un réactif sensible pour de nombreux éléments. Ainsi, on a élaboré des méthodes pour déceler le cobalt [9], la limite de perception étant P = 0,16 γ Co et la limite de dilution D = 1: 100 000; pour le nickel [10], P=0,32 γ Ni, D=1: 50 000; pour le fer trivalent [11], P=0,32 γ Fe, D = 1: 50 000; pour le manganèse P = 0,76 γ Mn, D = 1: 25 000; pour le zinc P = 0,47 γ Zn, D = 1: 43 500; pour le cadmium P = 0,38 γ Cd, D = 1: 50 000 [12]; pour le paladium (II) P = 0,001 γ Pd, D = 1: 20 000 000 et pour le platine (IV) P = 0,01 γ Pt, D = 1: 2 000 000 [13].

Le réactif β-furoïnoxime donne des réactions colorées avec les ions Rb, Ag, Hg (II), La, Ce (III), ZrO^{2+}, Pb, UO_2^{2+}, tandis qu'il reste inactif avec les autres métaux alcalins, avec les métaux alcalino-terreux, y compris le Be et le Mg. Il ne réagit pas avec: Al, Ce (IV), Nd (III), Y, Ti (III), Sn (II et IV), Ti (IV), Zr, Th, Bi, Sb (III), AsO_4^{3-}, V (V), VO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, W (VI), Cr (III) et le Fe (II).

On a constaté que la substitution du radical phényle au furyle dans l'aciloïnoxime augmente la sensibilité des réactions, tandis que la spécificité diminue, le nombre d'ions qui réagissent augmentant. De même, on a observé le comportement différent des isomères stériques α et β de la furoïnoxime.

2. LES COMBINAISONS COMPLEXES DU CUIVRE AVEC LES PHÉNYLÈNEDIAMINES

On a étudié l'influence du cycle aromatique sur la capacité des diamines de former des ions complexes. On connaît une série nombreuse de combinaisons complexes du cuivre avec les diamines aliphatiques: éthylènediamine, propylènediamine, etc.

G. Spacu et ses collaborateurs [14] ont précipité quelques-uns de ces cations complexes par différents anions complexes, dont $[HgJ_4]^{2-}$. La grande insolubilité de ces substances les a conduit à élaborer de nouvelles méthodes macro- et microgravimétriques pour le dosage des ions de cuivre et de mercure.

W. Hieber et ses collaborateurs ont étudié [15] la constitution des combinaisons formées par des sels métalliques avec l'*o*-phénylènediamine et le *p*-phénylènediamine, en la comparant à celle de l'éthylènediamine, de la benzidine, etc. Ils ont constaté que les diamines aliphatiques forment des ions complexes plus stables que les diamines aromatiques.

N. T. Tarassiévitch, travaillant de la même manière que G. Spacu, fait précipiter l'ammine complexe formée par le $CuSO_4$ avec l'*o*-phénylènediamine $CuSO_4.2Ph.H_2O$ [16] au moyen du même anion $[HgJ_4]^{2-}$. Il en est résulté la combinaison complexe double $[Cu(C_6H_8N_2)_2]\,[HgJ_4]$, qu'il a utilisée pour élaborer des méthodes analytiques pour le dosage macro- et microgravimétrique du cuivre et du mercure

Nous avons étudié les possibilités d'utiliser les trois isomères ortho-, méta- et para-phénylènediamine pour l'analyse chimique. Tandis que l'ortho- et la méta-phénylènediamine forment des combinaisons complexes de couleur violette, correspondant à la formule [Cu phén$_2$] $[HgJ_4]$, la para-phénylènediamine précipite une substance de composition analogue, mais de couleur verte.

L'ion complexe formé par le cuivre avec la *p*-phénylènediamine précipite par un iodure alcalin une substance de couleur brun-noir [Cu *p*-phén] J ou [Cu$_2$ *p*-phén$_2$]J$_2$, utilisée par nous pour déceler le cuivre, la limite de perception étant $P = 0{,}1\ \gamma$ Cu et $D = 1:240\,000$*).

Nous avons élaboré deux méthodes, fondées sur la combinaison [Cu *o*-phén$_2$] $[HgJ_4]$, pour le dosage semi-microgravimétrique du cuivre en présence du mercure [18], avec une erreur moyenne probable $E_p = \pm\ 0{,}09\%$ Cu, et du mercure en présence du cuivre [19], avec $E_p = \pm\ 0{,}06\%$ Hg.

La méta-phénylènediamine se comporte d'une manière analogue, formant la combinaison [Cu *m*-phén$_2$] $[HgJ_4]$, utilisée pour le dosage semi-microgravimétrique du cuivre [20], avec $E_p = \pm\ 0{,}15\%$ Cu, et du mercure [21] avec $E_p = \pm\ 0{,}12\%$ Hg. Nous étudions des méthodes semi-microgravimétriques pour le dosage du cadmium sous forme de [Cd *o*-phén$_2$] $[HgJ_4]$ et du zinc à l'état de [Zn *o*-phén$_2$] $[Hg(SCN)_4]$.

Les constantes de stabilité de ces combinaisons n'ont pu être déterminées encore à défaut d'un dissolvant convenable. On a mesuré le spectre de la lumière réfléchie dans la région visible (avec le photomètre de Zeiss-Pulfrich-Ulbricht) par les combinaisons solides, cristallines, formées par le cuivre avec les trois phénylènediamines (*o*, *m*, *p*): [Cu phén$_2$] [HgJ_4], obtenues dans des conditions variées (température, ordre de mélange des réactifs, refroidissement lent ou rapide, etc.) *).

---

*) V. Armeanu, G. Ioniță, manuscrit.

On a trouvé que ces conditions influent très peu sur le spectre de la lumière réfléchie fourni par le complexe avec l'éthylènediamine — qui possède des nuances variées de violet — mais totalement différentes des spectres des combinaisons analogues formées avec les phénylènediamines. Le complexe avec la *p*-phénylènediamine a un spectre différent de ceux des isomères ortho et méta.

On a déterminé aussi les spectres d'absorption, dans le visible et l'ultraviolet jusqu'à 3 200 Å, des combinaisons analogues formées avec les trois isomères des phénylènediamines, dissous dans l'acétone. On a utilisé un « spectrophotomètre universel » de Zeiss à monochromateur avec prisme de chlorure de sodium.

Dans ce cas, on a constaté un parallélisme des spectres dans le domaine des grandes longueurs d'onde (6 000—5 200 Å). A partir de là les courbes s'éloignent les unes des autres jusqu'à 4 400 Å, où l'absorption est maximum, puis l'absorption diminue brusquement jusqu'à 3 200 Å. Le complexe formé avec l'*o*-phénylènediamine présente la plus grande absorption, puis celui avec l'isomère méta qui, entre 5 200 et 4 400 Å s'éloigne du parallélisme avec l'isomère ortho, diminuant l'absorption. L'isomère para a, entre ces limites, une absorption encore moindre.

3. STABILITÉ DES IONS COMPLEXES D'ARGENT

Dans une autre série de recherches — concernant le même problème « composition — propriétés » — on a étudié la stabilité de 29 ions complexes formés par l'argent avec 26 amines organiques, considérées comme des dérivées de l'ammoniaque, en substituant les atomes d'hydrogène par des radicaux alkyliques ou aryliques [22].

L'étude a été effectuée à des fins analytiques. Pour cette raison on a travaillé dans les conditions habituelles: en solution aqueuse ou alcoolique et en présence d'oxygène atmosphérique. On a mesuré les constantes d'instabilité des ions complexes d'argent par la méthode potentiométrique de Bodlaender.

On a confirmé le parallélisme entre la basicité des amines primaires et la stabilité des ions complexes formés par elles avec le cation argent [23], [24], [25], [26]. A mesure de l'augmentation de la basicité, la stabilité des ions en solution croît. Les amines dont l'exposant de basicité est supérieur à 12 (p. ex. la diphénylamine, l'*o*-nitraniline) ne forment pas en solution des ions complexes avec l'argent. Les amines secondaires et tertiaires s'éloignent de ce parallélisme, en bonne concordance avec l'hypothèse de Brown [27] sur l'effet d'empêchement stérique.

Les radicaux alkyliques introduits dans la molécule d'ammoniaque, c'est-à-dire les amines alyphatiques, forment avec l'argent des ions complexes plus stables qu'avec les amines aromatiques.

---

*) V. ARMEANU, VALENTINA BRĂTEANU, manuscrit.

Le méthyl substitué en ortho dans un radical arylique conduit à une diminution de la basicité des amines et aussi à une stabilité moindre de l'ion complexe formé, tandis que la substitution en méta ou en para fait croître la basicité de l'amine de même que la stabilité de l'ion complexe. On explique ce comportement par des hypothèses stériques: hyperconjugaison $\sigma-\pi$ du méthyle avec le cycle benzénique (Baker-Nathan [28]), « effet ortho » (Watson, Remik, Dippy [29]) ou « contrainte F » (frontale) (Brown [30]), effet d'empêchement stérique de conjugaison (Vexlearschi, Hickinbotton, Nenițescu et Vîntu, T. C. Van Hoek, E. Fischer, etc. [31]).

La substitution de l'hydrogène dans l'aniline par des halogènes ou par du NO_2, diminue la basicité de l'amine ainsi que la stabilité de l'ion complexe. L'influence est plus importante quand la substitution est en ortho. Donc le parallélisme basicité-stabilité est maintenu.

Nos données expérimentales viennent à l'appui de l'hypothèse de Bredig [32] qui explique la basicité plus petite de l'éthylènediamine par rapport à l'éthylamine par le fait que l'éthylènediamine aurait en solution aqueuse un groupe aminique hydraté. De même, nos données expérimentales soutiennent l'hypothèse que la basicité plus petite de l'*o*-toluidine serait due à un effet d'empêchement stérique. On a essayé d'établir une différenciation des effets inductifs, de conjugaison et stériques sur les amines étudiées.

Il est très probable qu'il existe dans les solutions alcooliques des triamines complexes de l'argent. Les données expérimentales obtenues confirment l'observation de A. V. Ablov [33], que les amines substituées en para par des groupes négatifs forment des complexes dont le chiffre de coordination est supérieur.

4. LES COMPLEXES FORMÉS PAR LE GALLIUM AVEC DES COLORANTS TRIPHÉNYLMÉTHANIQUES

L'étude se propose d'élucider l'influence des substituants dans la molécule des colorants de la classe du triphénylméthane, utilisés comme réactifs du gallium.

Jusqu'à présent on a étudié le C. I. Basic Blue 5 (Astrazon Blue B-Bayer) et le Cristal violet *). On a étudié aussi le Vert brillant [34] et le Violet de méthyle, avec lesquels travaillent les chimistes soviétiques. On a mesuré et on a tracé les courbes spectrophotométriques des colorants et des combinaisons complexes formées avec le gallium.

On a dosé le gallium contenu dans divers minerais concentrés du pays et on a comparé les résultats avec ceux obtenus en utilisant la méthode fluorométrique à la Rhodamine B, et par la méthode à l'oxime.

★

Le problème des rapports entre la modification de la composition ou de la structure et les propriétés, présente toujours une grande importance théorique et pratique. La connaissance de ces rapports permet de prévoir et de synthétiser de nouveaux réactifs possédant de meilleures propriétés pour l'identification, la séparation et le dosage des éléments dans les minerais, les produits industriels et le sol, ou dans les produits biologiques.

---

*) V. Armeanu, Polixenia Costinescu, Dissertation, manuscrit.

Chaire de Chimie et de Physique
Institut des Sciences Economiques « V. I. Lénine »
Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 30 octobre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. С. А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ, Внутренние комплексы и их значение в аналитической химии, ГОНТИ, Москва, 1938.
2. В. И. КУЗНЕЦОВ, Ж. общ. хим., **20,** *5*, 807 (1950); Ж. аналит. хим., **6,** *3*, 139 (1951); Anal. Rom.-Sov. Chimie, *1*, 25 (1952); *1*, 13 (1953).
3. Д. И. РЯБЧИКОВ, Ж. аналит. хим., *1*, 65 (1952); Anal. Rom.-Sov. Chimie, *3*, 125 (1952).
4. К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Усп. хим., **4,** 5 (1953); Anal. Rom.-Sov. Chimie, *2*, 82 (1954); Ж. аналит. хим., **5,** 3 (1954); Anal. Rom.-Sov. Chimie, *2*, 5 (1955); Усп. хим., **22,** 410 (1953); *Термодинамика комплексных соединений,* Издат. Акад. Наук СССР, Москва, 1951; К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, В. П. ВАСИЛЬЕВ, Константы нестойкости комплексных соединений, Издат. Акад. Наук СССР, Москва, 1959.
   А. А. ГРИНБЕРГ, К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Изв. АН СССР, ОХН, *2*, 211 (1952).
5. F. Feigl, Z. anal. Chem., **70,** 63 (1923).
6. F. Feigl, G. Sicher, O. Singer, Ber., **7,** 2294 (1925).
7. V. Armeanu, Cornelia Iancu, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **5,** *3*, 423 (1957).
8. — Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **5,** *3*, 431 (1957).
9. V. Armeanu, D. Camboli, C. Iancu, Rev. de chimie ASIT, **4,** 218 (1958).
10. — Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **20,** *2*, 81 (1958).
11. — Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **20,** *2*, 85 (1958).
12. V. Armeanu, D. Camboli, Rev. de chimie ASIT, **9,** 529 (1959).
13. V. Armeanu, C. Ambruş, D. Camboli, Rev. de chimie ASIT, *10*, 615 (1961).
14. G. Spacu, G. Suciu, Bull. Soc. Sc. Cluj, **4,** *1*, 403 et 512 (1929);
    G. Spacu, P. Spacu, Bull. Soc. Sc. Cluj, **4,** 1, 471 (1932).
15. W. Hieber, C. Schliessmann, K. Ries, Z. anorg. Chem., **180,** 89 (1929).
    W. Hieber, K. Ries, Z. anorg. Chem., **180,** 105 (1929).
16. Н. Т. ТАРАСИЕВИЧ, Ж. аналит. хим., **3,** 253 (1948).
17. — Ж. аналит. хим., **4,** 108 (1949).
18. V. Armeanu, N. Căplescu, Georgeta Mihail, Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **20,** *2*, 89 (1958).
19. — Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **20,** *2*, 93 (1958).
20. V. Armeanu, D. Bardan, Rev. de chimie ASIT, *2*, 105 (1958).
21. — Rev. de chimie ASIT, *5*, 267 (1958).
22. V. Armeanu, C. Luca, Z. physik. Chem., **214,** 81 (1960); **217,** 389 (1961); **218,** 149 (1961).

23. E. Larsson, Z. physik. Chem., **A, 169,** 207 (1934).
24. R. J. Bruehlman, F. V. Verhoek, J. Amer. Chem. Soc., **70,** 1401 (1948).
25. J. Bjerum, *Metal-Amine Formation in Aqueous Solution.* P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
26. A. Аблов, Л. В. Назарова, Ж. неорг. хим. (sous presse).
27. H. C. Brown, Science, **103,** 385 (1936); J. Amer. Chem. Soc., **67,** 1452 (1945).
28. J. W. Baker, W. S. Nathan, J. Chem. Soc. London, **1935,** 1844;
    W. C. Davies, J. Chem. Soc. London, **1938,** 1865;
    G. Vexlearschi, P. Rumpf, C. R. Acad. Sci. Paris, **233,** 1630 (1951);
    G. M. Bennett, A. N. Mosses, J. Chem. Soc., **1930,** 2364.
29. Watson, *Modern Theories of Organic Chemistry,* Oxford Univ., 1941;
    A. E. Remik, *Electronic Interpretation in Organic Chemistry.* 2^{e} Ed., Wiley, New York, 1949;
    J. E. Dippy, Chem. Rev., **25,** 151 (1939).
30. H. C. Brown, A. Cahn, J. Amer. Chem. Soc., **72,** 2939 (1950).
31. G. G. Vexlearschi, Bull. Soc. Chim. France, *4,* 577, 589, 606 (1956);
    W. J. Hickinbotton, J. Chem. Soc., **1933,** 946;
    C. D. Nenițescu, V. Vîntu, Ber., **77,** 705 (1944);
    T. C. Van Hoek, Thèse, Delft (1954);
    E. Fischer, A. Windhaus, Ber., **33,** 345, 1967 (1900).
32. G. Bredig, Z. physik. Chem., **13,** 289 (1894).
33. A. V. Ablov, Bull. Soc. Chim. France, *2,* 1724 (1936);
34. В. К. Кузнецова, Н. А. Тананаев, Ж. неорган. хим., **6,** *2,* 476 (1961).

RECHERCHES CONCERNANT DE NOUVELLES SOURCES SPECTRALES

PAR

E. BADAREU

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

L'auteur fait ressortir l'importance, pour les analyses spectro-chimiques, d'une source spectrale capable de réaliser une température comprise entre celle des flammes et celle de l'arc électrique. Une source satisfaisante à ces conditions a été réalisée en adaptant la torche de haute fréquence aux exigences de l'analyse spectro-chimique. Les résultats obtenus, aussi bien dans la République Populaire Roumaine que dans l'Union Soviétique, ont permis de perfectionner cette source en lui ajoutant la possibilité de varier sa température à volonté.

En superposant, à une torche de haute fréquence, une décharge en courant continu, on a pu réaliser, dans les laboratoires roumains aussi, une source dont la température soit variable, entre certaines limites, dans le domaine intéressant ce problème.

En vue de perfectionner les sources utilisées dans la spectroscopie à grand pouvoir de résolution, on a entrepris une étude approfondie du mécanisme des phénomènes ayant lieu dans la partie cathodique d'une décharge luminescente à cathode creuse.

La spectroscopie a rendu d'immenses services au développement de la science; il suffit de mentionner, à titre d'exemple: la découverte de quelques nouveaux éléments chimiques tels que les Rb, Cs, He, des terres rares, etc.; l'établissement de la structure des atomes et des molécules; d'importantes contributions à l'étude des corps célestes et, plus récemment, à l'étude du corps solide. Elle constitue, sans aucun doute, un inestimable moyen d'investigation dans un bien grand nombre de domaines de l'activité pratique, tels que: la biologie, la médecine, l'agronomie, l'analyse des eaux, les prospections géologiques, l'industrie du verre, de la céramique et du ciment, l'industrie métallurgique en général, l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique, etc., etc.

Bien qu'elle ait plus de cent ans d'existence, et qu'elle n'ait jamais cessé de se perfectionner, on ne saurait affirmer que les méthodes actuellement utilisées pour l'analyse spectro-chimique sont capables de nous satisfaire en ce qui concerne les moyens d'excitation.

Les sources spectrales usuelles — la flamme, l'arc électrique et l'étincelle électrique — présentent des limitations, la première en ce qui concerne la sensibilité de mise en évidence d'un très grand nombre d'éléments, les deux autres en ce qui concerne l'état sous lequel l'échantillon à analyser doit être présenté, ainsi qu'en ce qui concerne les conditions nécessaires à la reproductibilité.

En tant que source spectrale, la flamme possède, sans doute, des qualités remarquables à tous les points de vue, sauf sa petite sensibilité mentionnée ci-dessus, et due à la température peu élevée qu'elle peut produire (2000—3300°K). Afin d'atténuer cette déficience de la flamme, nos laboratoires ont entrepris des recherches qui ont abouti à la découverte de nouvelles sources, capables de donner une meilleure satisfaction dans beaucoup de cas soumis à l'analyse spectrale.

La réalisation d'une source présentant l'équilibre thermodynamique et qui soit plus chaude que la flamme, tout en gardant les autres qualités de cette dernière, signifierait la possibilité de combler, totalement ou au moins partiellement, la lacune existante, dans l'échelle des températures, entre la flamme et l'arc électrique (d'env. 3300—5500°K). L'importance d'une telle source réside dans le fait que la concentration minimum nécessaire pour déceler une espèce atomique dépend de la température de la source et que pour la plupart des éléments chimiques la température optimum se trouve justement dans ce domaine.

En effet, une étude faite dans nos laboratoires a montré que les conditions optima pour mettre en évidence et doser un élément chimique à potentiel d'ionisation réduit dépendent beaucoup de la quantité de substance introduite dans la source, aussi bien que de la température de cette dernière.

Il est bien connu que si, dans un plasma isotherme, l'on introduit des atomes dont le potentiel d'ionisation est petit par rapport à celui des particules du plasma, leur degré d'ionisation sera d'autant plus grand que la température sera plus élevée, ou bien, si la température est donnée, que leur nombre est moindre. Il s'ensuit que, pour une concentration donnée des atomes de l'échantillon, l'accroissement de la température produira, d'une part, l'accroissement du degré d'ionisation (la diminution du nombre d'atomes neutres, excitables) et, d'autre part, l'augmentation de la population des atomes sur les niveaux excités. La superposition des deux effets se manifeste par le fait que l'intensité de la raie spectrale de l'atome neutre — ordinairement utilisée dans l'analyse — présente un maximum bien accusé, à une certaine température, dépendant des caractéristiques de l'atome considéré et de sa concentration dans la source. Si la température de la source est supérieure à celle correspondant au maximum, l'intensité de la raie spectrale tombera brusquement et l'analyse aura lieu dans de mauvaises conditions.

Afin de pouvoir obtenir la sensibilité maximum de l'opération, il faudra, évidemment, tenir compte de cet effet.

Les premières réalisations dans cette voie ont été faites par nous, en commençant par l'emploi de la torche de haute fréquence comme source spectrale.

La torche de haute fréquence est une décharge électrique unipolaire (fixée à une pointe métallique), ayant lieu à l'air libre ou dans un gaz quelconque, dans un champ électrique alternatif d'une fréquence d'environ 10^7—10^8 Hz, avec une puissance de l'ordre des centaines de watts ou des kilowatts. La température de cette décharge est comprise entre 3500 et 4500°K environ et peut être variée (dans certaines conditions spéciales même au-delà de ces limites), en faisant varier la puissance et surtout la fréquence.

Dans le procédé que nous avons élaboré, les échantillons pour l'analyse sont, tout comme dans le cas de la flamme, des solutions aqueuses, que l'on introduit par pulvérisation dans une torche de quelques centaines de watts, à la fréquence de $4{,}3 \times 10^7$ Hz. L'introduction par pulvérisation de la substance assure une très bonne reproductibilité, tout en éliminant l'influence de l'histoire de l'échantillon (cas des échantillons solides) sur le résultat de l'analyse.

L'excitation dans la torche a conduit à l'accroissement de la sensibilité concernant la mise en évidence de plusieurs éléments, tels que le Ba et le Pb (env. 10^{-6} atome-gramme/cm^3 dans la flamme et env. 10^{-7} atome-gramme/cm^3 dans la torche) ainsi qu'à l'excitation de quelques autres qui ne sont pas excités dans la flamme, tels que V, B, Be, Ce, Sn, etc., ce qui étend considérablement le domaine d'application de l'analyse des solutions.

Il y a pourtant des cas où l'excitation dans la torche se produit dans des conditions plus défavorables que dans la flamme, ce qui, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, est dû à la température plus élevée de la source. Par conséquent, une source à température plus élevée n'est pas toujours favorable à l'analyse; aussi, faut-il choisir, pour chaque échantillon à analyser, la source appropriée.

Fondés sur nos recherches dans cette direction, les physiciens de l'Université « Lomonosov » de Moscou ont réalisé une source spectrale à température pouvant être variée entre de larges limites, atteignant env. 7000°K. Il s'agit toujours d'une torche de haute fréquence, mais bien plus puissante (quelques kW) et permettant une contraction aérodynamique du plasma. Les auteurs attachent d'autant plus d'importance à leur nouvelle source, qu'elle offre de grandes possibilités, permettant son introduction dans l'analyse automatique.

Toujours dans la poursuite de l'amélioration de cette source, on a fait, dans nos laboratoires, des expériences très réussies, en superposant, à la torche de haute fréquence, une décharge électrique en courant continu à intensité variable, de l'ordre de quelques dixièmes d'ampère.

On a constaté que, jusqu'à une certaine valeur de l'intensité de la composante continue, le régime de la décharge est stable, l'émission radiante de la source spectrale étant aussi constante que celle de la torche seule.

Les expériences d'analyse qualitative effectuées, avec cette source, sur des solutions de sels de V et de Pb, ont montré que la sensibilité en ce qui concerne la mise en évidence de ces éléments augmente en même temps que l'intensité de la composante continue de la décharge. Les concentrations minima détectées ont été de 5×10^{-8} atome-gramme/cm^3 pour le Pb et de 10^{-8} atome-gramme/cm^3 pour le V, ce qui correspond à un facteur d'accroissement de la sensibilité de 4 pour le Pb et de 17 pour le V, par rapport à la sensibilité obtenue avec la torche seule, toutes choses égales d'ailleurs. Ces résultats représentent un nouveau succès en ce qui concerne l'amélioration des sources spectrales.

Les expériences en cours, en vue de déterminer la température de la source au moyen des spectres de bandes, montrent que la nouvelle source accuse un équilibre thermodynamique, la température du gaz augmentant par suite de la superposition de la décharge continue.

Une autre solution que nous avons adoptée en vue de réaliser une source fonctionnant en équilibre thermodynamique, tout en ayant une température supérieure à celle des flammes, consiste dans un type de décharge que nous proposons d'appeler « arc à haute tension » en courant continu.

La source dont nous nous sommes servis fonctionne, à l'air libre, entre deux électrodes de nickel, sous une tension de 1500—2500 V et ayant un courant de 150—300 mA.

La température obtenue par la décharge est supérieure à celle des flammes usuelles et peut être modifiée, entre certaines limites, aussi bien par la variation de l'intensité du courant, que par une contraction aérodynamique du plasma (en faisant sucer le gaz par l'électrode supérieure tubulaire). Le montage électrique du dispositif est très simple et peut être facilement réalisé dans n'importe quel laboratoire d'analyses spectro-chimiques.

Au point de vue de la stabilité, la décharge en « arc à haute tension » est nettement supérieure à l'arc proprement dit mais, sous sa forme actuelle, elle n'est capable d'atteindre les performances ni de la torche ni de la flamme. Les travaux dans ce domaine ne sont encore qu'à leur début et nous avons bon espoir de résoudre, non seulement le problème de la stabilité, mais surtout celui d'une augmentation importante de la sensibilité de mise en évidence, par l'amélioration de cette source.

Outre les problèmes courants d'analyse, la spectroscopie doit résoudre aujourd'hui des problèmes de haute finesse concernant la composition isotopique des éléments chimiques, les propriétés des noyaux atomiques, etc. Dans ces études, les atomes soumis à l'observation doivent, autant que possible, être soustraits aux influences éventuelles de leurs voisins. Il s'ensuit donc que les sources de radiations doivent satisfaire à des conditions expérimentales rigoureuses, dont la réalisation présente de sérieuses difficultés. On peut satisfaire à ces conditions en utilisant comme source spectrale une lampe à cathode creuse.

Pour construire une source de cette espèce convenable au but envisagé et pour l'utiliser dans les meilleures conditions, il faut, évidemment, connaître le mécanisme des divers phénomènes ayant lieu dans les parties cathodiques de la décharge luminescente à cathode creuse. A ce sujet, nous avons effectué une série de recherches qui nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

a) La plupart des excitations et des ionisations ont lieu dans la lumière négative; cette formation représente un plasma équipotentiel, parcouru et entretenu par des électrons, peu nombreux mais énergiques, provenant de la cathode ou de l'espace obscur.

b) Le nombre des ions engendrés par les électrons primaires n'est pas suffisant pour arracher un électron de la cathode; il faut, en outre, admettre l'existence d'autres facteurs opératifs, et surtout de l'effet photoélectrique, dans l'émission des électrons par la cathode.

c) C'est le processus de transfert qui domine la cinétique des ions, et par conséquent la formation de la charge spatiale devant la cathode. Dans la lumière négative, le mouvement des ions prend la forme d'« estafette isotrope », tandis que dans l'espace obscur, il prend la forme d'« estafette anisotrope » dans la direction du champ; les ions atteignent la cathode avec la moitié environ de l'énergie correspondant au dernier libre parcours moyen de transfert.

d) Le nombre des ionisations dans l'espace obscur étant négligeable, il s'ensuit que, dans cette région, le courant électrique est pratiquement dû aux seuls ions positifs provenant, par diffusion, de la lumière négative. La vitesse des ions allant en augmentant vers la cathode, leur concentration ira en diminuant dans la même mesure.

e) La grande amplification du courant par l'effet de la cathode creuse par rapport au courant de décharge dans le cas de la cathode simple, dans des conditions identiques de pression et de chute cathodique, est due à l'amplification de la vitesse des ions à la cathode (les ions subissent moins de chocs de transfert dans l'espace obscur rétréci), ainsi qu'à leur concentration.

En vertu de cette analyse détaillée du mécanisme de la décharge, nous avons obtenu des relations quantitatives entre les diverses grandeurs directement accessibles à l'expérience (chute cathodique, pression, courant, épaisseur de l'espace obscur, aussi bien que la distribution du champ électrique, de la concentration et de la vitesse des ions positifs devant la cathode), relations absolument nécessaires si l'on veut améliorer les projets de construction des lampes spectrales à cathode creuse et les utiliser dans les meilleures conditions possibles.

L'exposé précédent montre, d'une part, les inconvénients que présentent encore les méthodes actuelles d'analyse spectro-chimique, et, d'autre part, les résultats de nos recherches en ce qui concerne leur élimination partielle, tout en indiquant aussi les voies à suivre dans les futures recherches en vue de résoudre définitivement le problème discuté.

Institut de Physique de l'Académie de la R.P.R.,
Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 30 septembre 1961

DIE INFRAROTSPEKTREN EINIGER ANILINE

VON

D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU

Die infraroten Absorptionsspektren der Anilinderivate enthalten Absorptionsbanden, welche den Schwingungen des Benzolrings, der NH_2-Gruppe, der C-N-Bindung, sowie den charakteristischen Banden der Substituenten entsprechen.

Was die für den Benzolring charakteristischen Banden anbelangt, so erscheinen bei den von uns untersuchten Anilinen außer den Banden, welche den vier im Infrarotbereich aktiven Grundschwingungen des Benzols entsprechen, auch viele andere Banden. So treten die von den im Infrarotbereich inaktiven, aber im Ramanspektrum aktiven Grundschwingungen des Benzols hervorgerufenen Banden ($\tilde{\nu}_{11}$, $\tilde{\nu}_{15}$, $\tilde{\nu}_{16}$, $\tilde{\nu}_{17}$, $\tilde{\nu}_{18}$), sowie auch die von den inaktiven Schwingungen des Benzols im Infrarotbereich und Ramanspektrum hervorgerufenen Absorptionsbanden ($\tilde{\nu}_{7}$, $\tilde{\nu}_{9}$, $\tilde{\nu}_{10}$, $\tilde{\nu}_{20}$), auf. Das Auftreten dieser Banden ist der Tatsache zuzuschreiben, daß das Molekül eines Anilinderivates einem Modell mit geringerer Symmetrie angehört als dasjenige des Benzols.

Aus der Verschiebung einiger Banden der NH_2-Gruppe bei den Lösungen der Aniline geht hervor, daß diese Verbindungen in flüssigem und auch in festem Zustand eine schwache molekuläre Assoziierung aufweisen, die von den zwischenmolekulären Wasserstoffbindungen verursacht wird.

Die Untersuchung der Absorption aromatischer Amine im infraroten Spektralbereich war Gegenstand mehrerer eigener oder zusammen mit Mitarbeitern veröffentlichter Arbeiten. Die Veröffentlichungen beziehen sich besonders auf die primären und tertiären Amine, Derivate des Anilins. Die Infrarotspektren dieser Verbindungen haben viele gemeinsame Eigenschaften, aber auch solche, mit deren Hilfe sie von einander unterschieden werden können. Die Absorptionsbanden, welche gemeinsamen Schwingungsfrequenzen einiger Anilinderivate entsprechen, weisen einige Schwankungen in der Intensität und der Lokalisierung im Spektrum auf, die sowohl von der Stellung der Substituenten gegenüber der NH_2-Gruppe, als auch von der Anzahl und der Art dieser Substituenten bedingt sind.

Die Anilinderivate besitzen Grundschwingungen, die dem Benzolring, der Aminfunktion, sowie den anderen Substituenten der Benzolderivate entsprechen. Wir werden nun der Reihe nach auf die Banden jeder einzelnen Schwingungsgruppe bezugnehmen, wobei wir mit denjenigen des Benzolrings beginnen werden. Die Untersuchungen über die Struktur des Benzols sind zahlreich. Viele der chemischen Eigenschaften dieser Verbindung und deren Derivate können auf Grund des von Kékulé entworfenen Modells erklärt werden, nach dessen Symmetrie das Benzol der Punktegruppe D_{3h} angehören müßte. Die mit Hilfe der Elektronenbeugung erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Ansicht, wonach die sechs Wasserstoffatome des Benzols in der gleichen Ebene u.zw. in derselben Ebene mit den Kohlenstoffatomen liegen, während die bei der Untersuchung der Infrarotspektren und des Ramanspektrums gezogenen Schlußfolgerungen die moderne Theorie der Wertigkeit mit der Symmetrie der Ordnung sechs bestätigen, wonach alle C—C-Bindungen untereinander gleichwertig sind. Obwohl die Punktegruppe D_{6h}, welcher dieses Modell angehört, das Modell mit der geringeren Symmetrie für das Benzol nicht ausschließt, wie es im besonderen der Fall des Modells mit der Symmetrie D_{3h} ist, so ist doch für das Benzolmolekül die Struktur in Form eines ebenen regelmäßigen Sechsecks die allerwahrscheinlichste.

Die Schwingungsarten eines Moleküls, sowie die entsprechenden Frequenzen werden im allgemeinen auf Grund von Modellen erhalten. Dieses Verfahren wurde beim Benzol von Wilson [1] und Trenkler [2] und beim Benzol und seinen Derivaten von Kohlrausch [3] angewandt. Von den dreißig Grundschwingungen, welche der Anzahl der Atome im Benzolmolekül entsprächen, weist dieses aber nur zwanzig unterscheidbare Schwingungen auf, von denen zehn nicht degeneriert und zehn doppelt degeneriert sind. Nur vier Grundschwingungen sind beim Benzol im Infrarotbereich aktiv.

Im infraroten Absorptionsspektrum des Anilins und seiner Derivate erscheinen Absorptionsbanden, welche den vier aktiven Grundschwingungen des Benzols im Infrarotbereich ($\tilde{\nu}_4$, $\tilde{\nu}_{13}$, $\tilde{\nu}_{14}$ und $\tilde{\nu}_{12}$) entsprechen.

In der Bezeichnung der Schwingungsarten des Benzols übernehmen wir die von Herzberg [4] angewandte Indexierung. Als Vergleichsspektrum des Anilins verwendeten wir das von uns mit einem UR—10-Spektrophotometer erhaltene Spektrogramm. Dieser Apparat wurde auch bei der Untersuchung einiger Anilinderivate benützt [5], [6]; bei der Untersuchung der anderen Verbindungen verwendeten wir ein Spiegel-Spektrometer. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sind die Absorptionsbanden, die den vier Grundfrequenzen entsprechen, im Vergleiche zu denjenigen des Benzols nach geringeren Frequenzen hin verschoben.

Diese Banden sind gewöhnlich auch bei den Anilinderivaten im Vergleich zum Anilin, geringeren Frequenzen zu verschoben. In Tabelle 1 sind die

Tabelle 1

Die von den im Infrarotbereich aktiven Grundschwingungen des Benzols hervorgerufenen Absorptionsbanden der Aniline

Zuordnung	C_6H_6	$C_6H_5NH_2$	*p*-$BrC_6H_4NH_2$	2,4,6-$Cl_3C_6H_2NH_2$	2,4,6-$Br_3C_6H_2NH_2$	2,4-$I_2C_6H_3NH_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	*p*-$NOC_6H_4N(CH_3)_2$
$\tilde{\nu}_4$ cm^{-1}; C–H δ ⊥	671	667				665	755	732
$\tilde{\nu}_{14}$ cm^{-1}; C–H δ ‖	1037	1028	1042	1026	1028	1020	1062	1068
$\tilde{\nu}_{13}$ cm^{-1}; C–C Val. schw.	1485	1465	1481	1427	1430	1475	1450	1458
$\tilde{\nu}_{12}$ cm^{-1}; C–H Val. schw.	3099	3080	3095	3077	3078	3060		

Frequenzen der Banden folgender Verbindungen angegeben: *p*-Bromanilin [7], 2,4,6-Trichlor- und 2,4,6-Tribromanilin [8], 2,4-Dijodanilin [6], Dimethylanilin, *p*-Nitrosodimethylanilin [5]. Die Bande bei 670 cm^{-1}, welche einer auf die Ebene des Moleküls senkrechten (⊥) C—H-Deformationsschwingung (δ) entspricht und jene bei 1030 cm^{-1}, welche einer zu dieser Ebene parallelen (‖) C—H-Deformationsschwingung entspricht, sind äußerst kräftige Banden und in allen von uns untersuchten Anilinverbindungen vorhanden. Die Absorptionsbande bei 1485 cm^{-1}, welche einer C—C-Valenzschwingung entspricht, ist von mittlerer Intensität, während die Bande der Schwingung $\tilde{\nu}_{12}$, die einer C—H-Valenzschwingung entspricht, schwach ist. Die Verschiebungen dieser Banden gegen geringere Frequenzen hin, im Vergleich zu jenen des Benzols, sind in erster Reihe dem Umstand zu verdanken, daß ihre Absorption in festem Zustande (beim Anilin in flüssigem Zustande), untersucht wurde, während dies beim Benzol in dampfförmigem Zustande geschah. In festem und flüssigem Zustande weisen diese Verbindungen Molekülassoziierung auf, welche im allgemeinen eine Verkleinerung der Kräftekonstanten verursacht und somit eine Verringerung der Frequenzen der Molekülschwingungen hervorruft. Die Tatsache, daß beim Dimethylanilin und *p*-Nitrosodimethylanilin einige Verschiebungen nach größeren Frequenzen hin im Vergleich zum Benzol stattfinden, beweist, daß die Verschiebung auch von der Art des Substituenten abhängt. Es ist hervorzuheben, daß der Substituent $N(CH_3)_2$ einen Elektronengeber mit kräftigerer Wirkung als die Halogene darstellt [9].

In den Infrarotspektren der Aniline treten, sowie bei allen Benzolderivaten [10], auch Banden auf, welche inaktiven Schwingungen des Benzols im Infrarotbereich entsprechen. So besitzen die von uns untersuchten Aniline Absorptionsbanden, die den $\tilde{\nu}_2$,- $\tilde{\nu}_{11}$,- $\tilde{\nu}_{15}$,- $\tilde{\nu}_{16}$-, $\tilde{\nu}_{17}$- und $\tilde{\nu}_{18}$- Schwingungen des Benzols entsprechen, somit Raman-aktive Schwingungen, die aber beim Benzol im Infrarotbereich inaktiv sind. In Tabelle 2 sind diese Banden bei einigen Anilinen angegeben. Die Absorption des *p*-Bromanilins wurde zwischen 950 und 7000 cm^{-1} [7] untersucht, während diejenige der Dimethylaniline und des *p*-Nitrosodimethylanilins nur zwischen 700 und 1700 cm^{-1} [5] untersucht wurde, weshalb bei diesen Verbindungen auch einige Banden in der

Tabelle 2

Absorptionsbanden der Aniline, die den Raman-aktiven Grundschwingungen des Benzols entsprechen

Zuordnung	C_6H_6 (Raman)	$C_6H_5NH_2$	*p*-$BrC_6H_4NH_2$	2,4-$I_2C_6H_3NH_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	*p*-$NOC_6H_4N(CH_3)_2$
$\tilde{\nu}_{18}\mathrm{cm}^{-1}$; C—C $\delta \parallel$	606	615		610		
$\tilde{\nu}_{11}\mathrm{cm}^{-1}$; C—H $\delta \perp$	849	880		880	865	865
$\tilde{\nu}_{2}\mathrm{cm}^{-1}$; C—C Val. schw.	991	955		940	950	945
$\tilde{\nu}_{17}\mathrm{cm}^{-1}$; C—H $\delta \parallel$	1178	1175	1167	1160	1168	1175
$\tilde{\nu}_{16}\mathrm{cm}^{-1}$; C—C Val. schw.	1585	1600	1598	1585	1580	1570
$\tilde{\nu}_{15}\mathrm{cm}^{-1}$; C—H Val. schw.	3046	3021	3033	3025		

Tabelle fehlen. Das Auftreten im Infrarotspektrum der Aniline jener Banden, welche im Infrarotspektrum des Benzols fehlen, hat seinen Grund darin, daß das Molekül eines Anilins einem Modell mit geringerer Symmetrie entspricht als das Benzolmolekül. So gehören z.B. die Verbindungen $C_6H_5NH_2$, $Br_3C_6H_2NH_2$ und $NOC_6H_4N(CH_3)_2$ der Punktegruppe C_{2v} an. Die Verringerung der Molekülsymmetrie bringt es mit sich, daß diese sechs Schwingungen im Infrarotbereich aktiv werden, und daß einige von diesen Banden sehr kräftig sind, wie z.B. diejenigen, die folgenden Schwingungen entsprechen: $\tilde{\nu}_{11}$, $\tilde{\nu}_{17}$ und $\tilde{\nu}_{18}$. In der Regel sind die Banden, welche dieser Gruppe angehören, bei den anderen Anilinen, im Vergleich zu $C_6H_5NH_2$, gegen niedrigere Frequenzen hin verschoben.

Die Verringerung der Molekül-Symmetrie bedingt auch eine Aktivierung der Grundschwingungen des Benzols, die sowohl im Infrarotspektrum als auch im Ramanspektrum inaktiv sind. Es erklärt sich in den Absorptionsspektren der Aniline die Anwesenheit derjenigen Bande, die den inaktiven Grundschwingungen $\tilde{\nu}_7$, $\tilde{\nu}_9$, $\tilde{\nu}_{10}$ und $\tilde{\nu}_{20}$ des Benzols entsprechen und in Tabelle 3 angeführt sind. Als Frequenzen für das Benzol sind die von Lord und Andrews [11] berechneten Werte angegeben.

Tabelle 3

Absorptionsbanden der Aniline, welche den inaktiven Grundschwingungen des Benzols entsprechen

Zuordnung	C_6H_6 berechnet	$C_6H_5NH_2$	2,4-$I_2C_6H_4NH_2$	*p*-$NOC_6H_4N(CH_3)_2$
$\tilde{\nu}_{20}\mathrm{cm}^{-1}$; C—C $\delta \perp$	404		427	
$\tilde{\nu}_{10}\mathrm{cm}^{-1}$; C—H $\delta \parallel$	1145	1062	1070	1150
$\tilde{\nu}_{7}\,\mathrm{cm}^{-1}$; C—H $\delta \perp$	1520	1385	1390	1376
$\tilde{\nu}_{9}\,\mathrm{cm}^{-1}$; C—C $\delta \parallel$	1854	1835	1818	

In den Absorptionsspektren aller primären aromatischen Aminen erscheinen im Spektralbereich von 3300 bis 3550 cm^{-1} zwei kräftige Banden.

Bei den sekundären aromatischen Aminen erscheint bloß eine Bande in diesem Bereich, während diese Absorptionsbande bei den tertiären Aminen gänzlich fehlt. Diese zwei bei den primären aromatischen Aminen auftretenden Banden werden den beiden Valenzschwingungen der NH_2-Gruppe zugeschrieben, die Bande in der Nähe von 3400 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung, und jene der höheren Frequenz der antisymmetrischen Valenzschwingung.

Aus Tabelle 4 geht hervor, daß diese zwei Banden bei substituierten Anilinen gegen niedrigere Frequenzen hin verschoben sind.

Tabelle 4

Absorptionsbanden der Aniline, die den NH_2- und C-N-Schwingungen entsprechen

Zuordnung	$C_6H_5NH_2$	2,4- $I_2C_6H_3NH_2$	*p*- $BrC_6H_4NH_2$	2,4,6- $Cl_3C_6H_2NH_2$	2,4,6- $Br_3C_6H_2NH_2$
$\tilde{\nu}_1' cm^{-1}$; NH_2 symm. Val. schw.	3440	3415	3365	3333	3326
$\tilde{\nu}_2' cm^{-1}$; NH_2 a. symm. Val. schw.	3520	3510	3422	3430	3416
$\tilde{\nu}_3' cm^{-1}$; NH_2 δ ||	1635	1625	1598	1579	1573
$\tilde{\nu} cm^{-1}$; C—N Val. schw.	1280	1260	1267	1279	1276

Die Verschiebungen rühren davon her, daß die substituierten Aniline in festem Zustande, in welchem sich die Molekülassoziierung stärker bemerkbar macht, untersucht worden sind. Diese Tatsache wird auch durch die Absorptionsspektren der Chloraniline [12] und der Nitroaniline [13] bestätigt, bei welchen die diesen beiden Schwingungen entsprechenden Banden ebenfalls nach niedrigeren Frequenzen hin verschoben sind.

	Chloranilin		Nitroanilin		
	o	*p*	*o*	*m*	*p*
$\tilde{\nu}_1' cm^{-1}$	3351	3361	3346	3345	3360
$\tilde{\nu}_2' cm^{-1}$	3467	3465	3457	3459	3460

Die Deformationsschwingung $\tilde{\nu}_3$ der NH_2-Gruppe ruft bei den von uns untersuchten Anilinen eine kräftige Absorptionsbande hervor, deren Frequenz, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, zwischen 1573 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} liegt. Die kräftige Bande des Anilins bei 812 cm^{-1} und jene des 2,4-Dijodanilins, bei 810 cm^{-1} können der senkrechten NH_2-Deformationsschwingung zugeschrieben werden, eine Bande welche auch bei anderen primären Aminen beobachtet wurde [14].

Die Verschiebungen der den gleichen Schwingungen angehörenden Absorptionsbanden hängen sowohl von der Art, als auch von der Stellung des Substituenten ab. Tabelle 4 zeigt, daß die Banden des 2,4,6-Tribromanilins sich bei niedrigeren Frequenzen als diejenigen des 2,4,6-Trichloranilins befinden, daß also die Verschiebung bei Substituenten mit größerer Atommasse größer ist.

Im Falle der Isomere wächst die Bandenverschiebung in der Richtung *ortho-*, *meta-*, *para* an, so wie es bei allen *o-*, *m-* und *p-*Isomeren der Nitroaniline [13] und bei den *o-* und *p-*Chloranilinen [12] festgestellt worden ist.

Tabelle 5

Die relative Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ cm^{-1} der Banden von *o-* und *p-*Isomeren

$\tilde{\nu}$cm^{-1}	Chloraniline	Nitroaniline
2900	5	20
3360	9	14
3460	2	3
4065	5	16
4540	26	31

Vergleicht man die Verschiebungen der Absorptionsbanden von *o-* und *p-*Isomeren der Chloraniline mit jenen der *o-* und *p-*Isomere der Nitroaniline, so stellt man fest, daß die *ortho- para-*Verschiebung bei den Nitroanilinen größer als bei den Chloranilinen ist, wie es aus Tabelle 5 ersichtlich ist. Die Masse des Substituenten NO_2 ist im Vergleich zum Substituenten Cl größer, so daß die Änderung der Kräftekonstante im ersten Falle eine größere ist.

Die flüssigen aromatischen Amine sind durch die intermolekulare Bindung NH→N schwach assoziiert. In verdünnten Lösungen wird diese Bindung geschwächt, was eine Verschiebung der für die NH_2-Gruppe charakteristischen Absorptionsbande nach höheren Frequenzen hin zur Folge hat. Gordy [15] fand bei Anilin, für die Grundbande der NH_2- Gruppe bei 2,9 μ in Benzollösung eine geringe Verschiebung. Untersucht man die Absorption des in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelösten Anilins und *o-*Toluidins im Gebiete der zweiten harmonischen Schwingung $\tilde{\nu}'_1$, so stellt man in Lösungen eine Verschiebung der Bande 1,029 μ ungefähr um 66 Å fest [16]. Diese von der Konzentration und der Art des Lösungsmittels abhängenden Verschiebungen zeigen, wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, eine durch Wasserstoffbindungen verursachte Molekülassoziierung der aromatischen Amine in flüssigem und demnach auch in festem Zustand an. Die geringe Verschiebung spricht für eine schwache molekulare Assoziierung bei den Anilinen.

Tabelle 6

Die Verschiebungen der 1,029 μ-Bande in Lösungen

Lösungsmittel	$-\Delta\lambda$Å	
	$C_6H_5NH_2$	*o*-$CH_3C_6H_4NH_2$
CCl_4	65	60
C_6H_6	68	65
C_2H_5OH	72	70
C_3H_6O	72	70

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im Infrarotspektrum der Aniline außer den Banden, welche den aktiven Schwingungen des Benzols im Infrarotbereich entsprechen, auch Banden erscheinen, die aktiven Ramanschwingungen und inaktiven Schwingungen entsprechen. Bei den primären aromatischen Aminen treten für die NH_2-Gruppe charakteristische Banden auf, die bei den tertiären Aminen fehlen. Es tritt auch die der C—N-Schwingung entsprechende Bande auf. Oft erscheinen auch die harmonischen Schwingungen bei den kräftigsten dieser Banden. Gleichfalls treten auch die von inneren Schwingungen der Substituenten verursachten Banden sowie jene, die von den Bindungen der Substituenten an den Benzolring herrühren, auf. Bei der Untersuchung der Absorption von Lösungen wurde die intermolekulare Wasserstoffbindung, welche eine schwache Assoziierung der sich in flüssigem oder festem Zustand befindenden Aniline verursacht, festgestellt.

Polytechnisches Institut Bukarest

Eingegangen am 1. November 1961

LITERATUR

1. E. B. Wilson, Phys. Rev., **45**, 706; **46**, 146 (1934).
2. F. Trenkler, Phys. Z., **37**, 338 (1936).
3. K. W. F. Kohlrausch, Phys. Z., **37**, 58 (1936).
4. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure.* II, New York, 1959, S. 118, 362—369.
5. D. Bîrcă-Gălățeanu, L. Arcan, C. Lupu, Revue de Physique, Acad. R.P.R., **5**, *2*, 147, (1960).
6. D. Bîrcă-Gălățeanu, L. Arcan, L. Mântoiu, Bul. Inst. Polit. Bukarest, **22** (unter Druck).
7. D. Bîrcă-Gălățeanu, Bul. Șt. (Mat.-Fiz.), Acad. R.P.R., **8**, 405 (1956).
8. — Revue de Physique, Acad. R.P.R., **4**, *1*, 25 (1959).
9. N. Nakamoto, R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc., **78**, 1113 (1956).
10. J. Lecomte, J. Phys., **8**, 489 (1937); **9**, 13 (1938).
11. R. C. Lord, D. H. Andrews, J. Phys. Chem., **41**, 149 (1937).
12. D. Bîrcă-Gălățeanu, Comunicările Acad. R.P.R., **5**, 1271 (1955).
13. — Comunicările Acad. R.P.R., **6**, 767 (1956).
14. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London, 1960, S. 248—261.
15. W. Gordy, J. Amer. chem. Soc., **62**, 497 (1940).
16. Șt. Vencov, D. Bîrcă-Gălățeanu, Bull. Acad. Roum., **25**, 76 (1942).

THE COMPRESSIBILITIES OF CERTAIN MOLTEN ALKALINE EARTH HALIDES AND THE VOLUME CHANGE UPON FUSION OF SOME OF THE CORRESPONDING SOLIDS

J. O'M. BOCKRIS, A. PILLA *) and J. L. BARTON **)
(Philadelphia and Paris)

The adiabatic compressibilities of liquid $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrI_2, $BaCl_2$, BaI_2, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2, $CdBr_2$, CdI_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$ and HgI_2 have been determined by measurements of sound velocities and densities. Densities of the solid salts $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2, $SrCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2 and $HgCl_2$ have been determined by observation of change in the volume of gas in contact with the melt. From such measurements, volume changes on fusion have been obtained. $C_p - C_v$ and C_v for the liquid salts have been calculated.

No correlation is obtainable between the observed compressibilities and those which would be expected from a cell model of the liquid salts. A hole model gives good agreement with experiment for salts which have a layer-lattice in the solid; for those having a fluorite or rutile type solid, agreement is improved by allowing for the effect of vacancies in the solid. Consideration of the calculated hole size as a function of cation radius for constant anion suggests MX^+ entities in the liquid.

'Free volume' is about 1/100 to 1/10th of the hole volume. The free volume increases linearly with the hole volume. Results of a plot of $\ln V_f$ against $1/T$ are consistent with bond breaking

---

Present address: *) Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Physique, 24 rue Lhomond, Paris (5ème), France.
**) Compagnie Saint Gobain, Centre de Recherche, 52 boulevard de la Villette, Paris (19ème), France.

as a rate determining process in transport in $ZnCl_2$. A reasonably good correlation of volume change on fusion with the hole model is obtained for ionic liquids in which the heat of activation in flow can be placed approximately equal to the work of hole formation.

I. INTRODUCTION

The compressibilities of some liquid alkali halides have recently been determined by Bockris and Richards [1] who showed that this quantity is of particular use in the evaluation of structural models for these liquids. In the present work, the compressibilities of some liquid halides of Groups II A and II B have been determined and it is shown how the use of this quantity as a structural parameter can be extended.

Knowledge of the volume change upon fusion is similarly of use in the evaluation of structural models [1], [2]. This quantity has been determined for some of the Group II A and II B halides.

II. EXPERIMENTAL

A. PURIFICATION OF MATERIALS

The method of preparation of the salts was the same for both compressibility and volume change measurements, with the exception that a further filtration *in situ* was necessary in the latter case because of the difficulty in transferring the salt to the apparatus.

The magnesium, calcium, strontium and barium salts were supplied at 99.9 per cent purity by the Johnson Matthey Co. The remaining salts were Baker Analyzed reagents with purities ranging from 99.1 to 99.8 per cent. They were, with the exception of the mercuric halides, supplied in a hydrated condition and required drying before use. Heating without drying usually resulted in extensive oxide formation.

(1) *Sodium and Potassium Chlorides.* They were heated *in vacuo* for a period of 4 hours near the m.p. and filtered *in situ* in the apparatus shown in Figure 1.

(2) *Calcium, strontium and barium halides.* They were slowly heated to the m.p. in the corresponding anhydrous hydrogen halide gas which was then bubbled through the melt until no solid particles of the metal oxide remained.

Oxygen-free dry nitrogen or helium was bubbled through the salt and then passed over the cooled material which was transferred in an oxygen-free atmosphere to a vacuum desiccator.

The hydrogen chloride and bromide used in the above procedure were anhydrous cylinder gases. Anhydrous hydrogen iodide was prepared as required by the reaction

$$2P + 5I_2 + 8H_2O = 10HI + 2H_3PO_4$$

carried out in a vacuum system.

(3) *Magnesium chloride and bromide.* These salts were treated as in (2) but, since the hydrogen halide gas did not eliminate all the magnesium oxide, they were also vacuum filtered through a porosity No. 4 quartz filter disc.

(4) *Magnesium iodide.* The above methods were insufficient to prevent complete oxide formation. The salt was thus prepared by direct combination [3]. Approximately 3 g of Mg turnings and a stoichiometric excess of I_2 were placed in a Vycor tube. The system was evacuated for several hours while keeping one end at liquid nitrogen temperature to retain the iodine. The tubes were sealed under vacuum, placed vertically and heated at the base to 400°C. This temperature was chosen at this stage to prevent formation of Mg_2Si from the Vycor. The reaction was allowed to proceed 40 hours, after which the tubes were placed horizontal and heated to 800°C. Excess Mg formed the relatively involatile silicide and remained in place. The MgI_2 collected half-way along, and the excess iodine sublimed to the far end, of the tube. The Vycor was embrittled noticeably after ten hours. The tubes were opened in a dry box and the crude MgI_2 placed in a horizontal sublimation tube. The melt was then sublimed at 1 000°C in a stream of dry oxygen-free helium to a receiving compartment, sealed off, and stored in a vacuum desiccator.

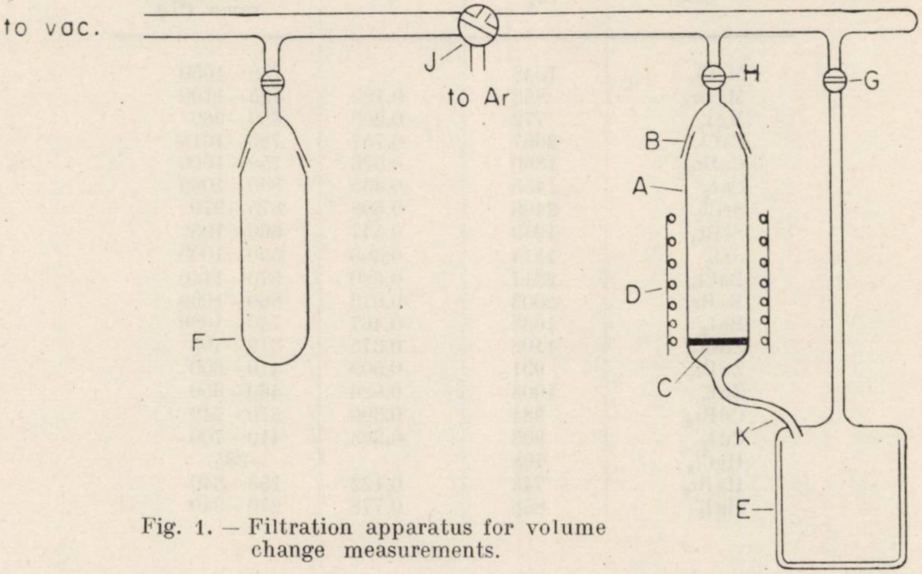


Fig. 1. — Filtration apparatus for volume change measurements.

(5) *Zinc chloride, bromide and iodide.* They were dried as in (2), sublimed as described in (4), and stored in a vacuum desiccator.

(6) *Cadmium chloride, bromide and iodide.* They were dried as in (2) and stored in a vacuum desiccator.

(7) *Salt analysis.* Analysis of the halide content of all salts were made after measurement. In all systems theory and experiment agreed to an average of ±0.2 per cent.

B. FILTRATION FOR VOLUME CHANGE MEASUREMENTS

The apparatus is shown in Figure 1. The solid salt remains above the filter C, and is dried here while the temperature is raised to the m.p. The filtration compartment, A, and the cell for volume change measurements, E,

Table 1

Temperature dependence of the velocity of sound of Group IIA and IIB halides

$u_1 = u_0 - at$ (meters sec^{-1})

Salt	u_0	a	Temperature range (°C)
$MgCl_2$	1048	—	730–1050
$MgBr_2$	833	0.122	725–1100
MgI_2	772	0.208	650–960
$CaCl_2$	2657	0.757	780–1015
$CaBr_2$	1866	0.526	750–1000
CaI_2	1455	0.435	800–1060
$SrCl_2$	2406	0.609	875–970
$SrBr_2$	1949	0.547	660–1050
SrI_2	1514	0.396	550–1000
$BaCl_2$	2317	0.620	970–1140
$BaBr_2$	2003	0.613	860–1090
BaI_2	1638	0.467	740–1080
$ZnCl_2$	1108	0.375	319–705
$ZnBr_2$	991	0.509	410–600
ZnI_2	1003	0.626	460–650
$CdBr_2$	984	0.300	570–740
CdI_2	903	0.365	410–700
$HgCl_2$	768	—	–285–
$HgBr_2$	743	0.122	255–340
HgI_2	838	0.778	270–340

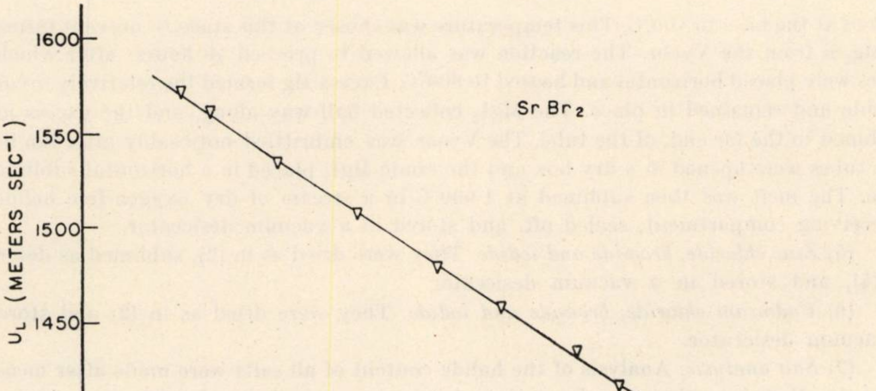


Fig. 2.—Velocity of sound in liquid $SrBr_2$ as a function of temperature.

are separately evacuable. While the salt is heated to the m.p., both sections are evacuated and traces of water collected in F (at liquid N_2 temperature). The pure salt is filtered into the cell by admitting gas into A.

C. ULTRASONIC VELOCITY MEASUREMENTS

These were carried out essentially as described in Richards, Brauner and Bockris [4], with the following modifications [5]:

(1) an improved carriage system for the upper quartz sound transmission rod.

(2) elimination of reflections from the crucible base in the CRO sweep by employing a high temperature "glue" (B_2O_3 or $Na_2O.\ 3\ SiO_2$) between it and the upper face of the lower quartz rod.

(3) reflections from the O-ring seals were eliminated by replacing them with flexible latex sleeves.

D. SOLID DENSITY AND VOLUME CHANGE ON FUSION

A high temperature gas densitometer, described elsewhere, [5], [6], was used to determine the density change of the solid salt from room temperature up to within 2° of the melting point. From the known room temperature and liquid densities, the high temperature solid densities and volume change on fusion may be calculated. The solubility of inert gases in molten salts prevents the method from being used for direct measurements of the volume change.

III. RESULTS

A. SOUND VELOCITY MEASUREMENTS

Velocity measurements have been made over the indicated temperature range on the compounds listed in Table 1. Tables of values at each temperature are reported elsewhere [1]. Figure 2 shows the typical variation of sound velocity with temperature for $SrBr_2$.

The probable error, p, for the velocity measurements, based on about 12 observations per salt per temperature was approximately ± 5 per cent. The intrinsic contributions to this error are, (1) temperature fluctuation, ± 0.1 per cent and (2) micrometer reading, ± 0.5 per cent.

B. ADIABATIC COMPRESSIBILITY

This has been calculated using the following equation:

$$\mu_1 = \left(\frac{1}{\beta_s \rho}\right)^{1/2} \tag{1}$$

where μ_1 is the sound velocity, ρ the density and β_s the adiabatic compressibility. The value of μ_1 is taken from Table 1 and that of ρ from the literature data collected in Table 2. The results are given in Tables 3 and 4.

Table 2

Liquid densities of Group IIA and IIB halides

$\rho = a - bt\ (\text{gm. cm}^{-3})$

Salt	a	$b \times 10^3$	Investigator
$MgCl_2$	1.894	0.302	Ellis et al. [10]
$MgBr_2$	2.957	0.478	Ellis et al. [10]
MgI_2	3.464	0.651	Ellis et al. [10]
$CaCl_2$	2.4108	0.4225	Yaffe & Van Artsdalen [11]
$CaBr_2$	3.481	0.500	Ellis et al. [10]
CaI_2	4.028	0.751	Ellis et al. [10]
$SrCl_2$	3.167	0.518	Yaffe & Van Artsdalen [11]
$SrBr_2$	4.187	0.745	Ellis et al. [10]
SrI_2	4.561	0.885	Ellis et al. [10]
$BaCl_2$	3.8292	0.6813	Yaffe & Van Artsdalen [11]
$BaBr_2$	4.681	0.857	Ellis et al. [12]
BaI_2	4.955	0.977	Ellis et al. [12]
$ZnCl_2$	2.657	0.490	Ellis et al. [12]
$ZnBr_2$	3.851	0.959	Ellis et al. [12]
ZnI_2	4.485	1.360	Ellis et al. [12]
$CdCl_2$	3.839	0.800	Bloom et al. [13]
$CdBr_2$	4.040	1.08 (t−600)	Boardman et al. [14]
CdI_2	4.828	1.117	Bloom et al. [13]
$HgCl_2$	5.021	2.218	Prideaux [15]
$HgBr_2$	6.060	3.22	Prideaux [15]
HgI_2	5.928	3.38	Prideaux [15]

Table 3

Adiabatic compressibility of some Group IIA and IIB Halides

$\beta_S = a + bt \quad (\text{cm}^2 . \text{dyne}^{-1})$

Salt	$a \times 10^{12}$	$b \times 10^{14}$	Temperature range (°C)
$MgCl_2$	46.8	1.040	730−1050
$MgBr_2$	39.7	4.041	725−1100
$CaCl_2$	1.57	1.239	780−1015
$CaBr_2$	3.26	1.540	750−1000
CaI_2	0.320	2.924	800−1060
$SrCl_2$	2.26	0.9415	875−970
$SrBr_2$	2.35	1.257	660−1050
SrI_2	5.53	1.619	550−1000
$BaCl_2$	0.180	1.124	970−1040
$BaBr_2$	1.40	1.500	860−1090
BaI_2	1.82	1.651	740−1080
$CdCl_2$*)	9.90	2.853	570−760
$CdBr_2$	13.1	4.216	570−740
$HgCl_2$	38.7	0.00	−286−
$HgBr_2$	−8.43	18.42	255−310
HgI_2	0.900	17.74	270−340

*) Calculated from the data of Bockris and Richards, Proc.Roy. Soc., A241, 44 (1957).

Table 4

Adiabatic compressibility of some Group IIA and IIB halides

$\beta_S = a + bt + ct^2$ (cm^2.dyne^{-1})

Salt	$a \times 10^{12}$	$b \times 10^{14}$	$c \times 10^{17}$	Temperature Range (°C)
MgI_2	58.2	0.210	5.108	650–960
$ZnCl_2$*)	33.2	1.30	3.701	410–705
$ZnBr_2$	33.0	− 0.510	9.716	410–600
ZnI_2	54.0	−11.3	23.16	460–650
CdI_2	31.8	− 0.433	6.173	410–700

*) Equation to be used no lower than 410°C. The compressibility of $ZnCl_2$ at temperatures below this is given below:

t (°C)	$\beta_S \times 10^{12}$ (cm^2.dyne^{-1})
319.0	36.3
329.0	38.5
342.5	39.9
365.9	41.9

The error in ρ ($\pm$ 0.1%) is relatively insignificant compared with that in μ_1^2. The calculated β_s is thus accurate to $\pm$ 1%.

C. SOLID DENSITY

The density of the solid salt at a given temperature, ρ_t, has been calculated by means of the expression:

$$\frac{1}{\rho_t} = \frac{1}{\rho_{tr}} + \frac{\Delta V_F + \Delta v_p - \Delta v_V}{W} \qquad (2)$$

where ρ_{tr} is the density at room temperature, Δv_V the expansion of the Vycor vessel, Δv_p the expansion of the platinum crucible, ΔV_F the change in free volume around the salt and W the weight of salt present. The results are shown in Tables 5 and 6.

Table 5

Density of some solid inorganic halides

$\rho = a - bt$ (gm. cm^{-3})

Salt	a	$b \times 10^4$	Temperature Range (°C)
$MgCl_2$	2.324	1.892	25–705
$CaCl_2$	2.177	1.176	25–765
$CaBr_2$	3.358	2.008	25–720
CaI_2	3.962	2.227	25–770
$SrCl_2$	3.060	3.219	25–860
$HgCl_2$	5.460	8.137	25–240
CdI_2	5.692	8.630	25–45
CdI_2	5.764	9.680	45–382

Table 6

Density of some solid inorganic halides

$\rho = a - bt - ct^2$ (gm. cm^{-3})

Salt	a	$b \times 10^4$	$c \times 10^7$	Temperature Range (°C)
NaCl	2.168	1.267	1.754	25–795
KCl	1.985	0.5459	1.836	25–675
$ZnCl_2$	2.910	0.8550	8.974	25–306
$CdCl_2$	4.055	2.851	1.891	25–555
$CdBr_2$	5.201	3.655	3.291	25–556

The combined error due to: (1) solid salt density at room temperature; (2) vessel free volume change with temperature; (3) Vycor vessel expansion, and (4) platinum crucible expansion, is about ± 0.3 per cent.

D. VOLUME CHANGE ON FUSION

This is expressed as the percentage of the solid volume at the melting point. The results are listed in Table 7.

From the accuracy of the solid and liquid densities the expected limit of accuracy of the volume change upon fusion is ±0.4 per cent.

E. CALCULATION OF HEAT CAPACITIES AND ISOTHERMAL COMPRESSIBILITIES

These may be calculated from the results of compressibility measurements in the way used by Bockris and Richards [1]. The heat capacity at constant pressure, C_p, of the liquid was taken from Kelley [8] for $CaCl_2$, $MgCl_2$, HgI_2, and interpolated from the heat content data given by Quill [9], for the remaining salts. It was assumed that the heat content, ΔH, is a linear function of temperature. Results are shown in Tables 8 and 9.

Table 7

Percentage volume change on fusion for some inorganic halides

Salt	$\frac{\Delta V_f}{V_S}$ %
NaCl	25.58
KCl	20.20
$MgCl_2$	30.46
$CaCl_2$	0.09
$CaBr_2$	3.04
CaI_2	10.02
$SrCl_2$	2.40
$ZnCl_2$	11.64
$CdCl_2$	13.21
$CdBr_2$	19.91
CdI_2	26.61
$HgCl_2$	18.80

Table 8

Heat capacities

Salt	C_p cal. mole^{-1}. deg^{-1}	T(°C)	$\alpha \times 10^4$ deg.$^{-1}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	$C_p - C_v$ cal. mole^{-1}. deg^{-1}	C_v cal. mole^{-1}. deg^{-1}
$MgCl_2$	22.0	800	1.828	1.41	6.4	15.6
		900	1.862	1.46	6.9	15.1
		1000	1.897	1.52	7.5	14.5
$MgBr_2$	24.0	800	1.856	1.38	6.6	17.4
		900	1.892	1.40	6.9	17.1
		1000	1.928	1.44	7.3	16.7
MgI_2	24.0	700	2.164	1.42	7.1	16.9
		800	2.212	1.45	7.4	16.6
		900	2.262	1.48	7.8	16.2
		1000	2.314	1.50	8.0	16.0
$CaCl_2$	24.7	800	2.038	1.20	4.1	20.6
		900	2.081	1.21	4.3	20.4
		1000	2.125	1.22	4.4	20.3
$CaBr_2$	24.0	800	1.623	1.12	2.6	21.4
		900	1.650	1.12	2.6	21.4
		1000	1.677	1.13	2.8	21.2
CaI_2	26.8	800	2.191	1.17	3.9	22.9
		900	2.241	1.17	3.9	22.9
		1000	2.292	1.18	4.1	22.7
$SrCl_2$	26.6	900	1.918	1.21	4.6	22.0
		1000	1.956	1.22	4.8	21.8
$SrBr_2$	24.0	700	2.033	1.24	4.6	19.4
		800	2.075	1.26	4.9	19.1
		900	2.119	1.28	5.2	18.8
		1000	2.164	1.29	5.4	18.6
SrI_2	24.0	600	2.196	1.23	4.5	19.5
		700	2.246	1.26	4.9	19.1
		800	2.297	1.28	5.2	18.8
		900	2.351	1.30	5.5	18.5
		1000	2.408	1.31	5.7	18.3
$BaCl_2$	25.4	1000	2.164	1.34	5.4	19.0
$BaBr_2$	24.2	900	2.192	1.35	6.3	17.9
		1000	2.241	1.36	6.4	17.8
BaI_2	24.0	800	2.341	1.37	6.5	17.5
		900	2.397	1.39	6.7	17.3
		1000	2.456	1.41	7.0	17.0
$ZnCl_2$	22.0	400	1.991	1.04	0.8	21.2
		500	2.032	1.04	0.8	21.2
		600	2.118	1.04	0.8	21.2
		700	2.118	1.05	1.0	21.0

Table 8 (continued)

Salt	C_p cal. mole^{-1}.deg^{-1}	T(°C)	$\alpha \times 10^4$ deg.$^{-1}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	$C_p - C_v$ cal. mole^{-1}.deg^{-1}	C_v cal. mole^{-1}.deg^{-1}
$ZnBr_2$	22.0	400	2.766	1.08	1.6	20.4
		500	2.845	1.08	1.6	20.4
		600	2.927	1.09	1.8	20.2
ZnI_2	22.0	500	3.574	1.16	3.0	19.0
		600	3.707	1.17	3.2	18.8
$CdCl_2$	24.0	600	2.382	1.10	2.2	21.8
		700	2.440	1.11	2.4	21.6
		800	2.501	1.12	2.6	21.4
		900	2.565	1.12	2.6	21.4
$CdBr_2$	24.0	600	2.673	1.11	2.4	21.6
		700	2.747	1.12	2.6	21.4
		800	2.907	1.14	2.9	21.1
		900	2.993	1.15	3.1	20.9
CdI_2	24.0	400	2.560	1.09	2.0	22.0
		500	2.615	1.10	2.2	21.8
		600	2.686	1.11	2.4	21.6
		700	2.761	1.11	2.4	21.6
$HgCl_2$	25.0	285	5.054	1.22	4.5	20.5
$HgBr_2$	25.0	300	6.321	1.34	6.3	18.7
HgI_2	25.0	300	8.636	1.68	10.1	14.9

Table 9

Isothermal compressibilities of certain molten salts

Salt	t°C	$\beta_T \times 10^{12}$ cm^2 dyne^{-1}
$MgCl_2$	800	78
$MgBr_2$	800	99
MgI_2	800	134
$CaCl_2$	800	14
$CaBr_2$	800	18
CaI_2	800	28
$SrCl_2$	900	13
$SrBr_2$	800	16
SrI_2	800	24
$BaCl_2$	1000	15
$BaBr_2$	900	20
BaI_2	800	21
$ZnCl_2$	600	49
$ZnBr_2$	600	71
ZnI_2	600	81
$CdBr_2$	600	43
CdI_2	600	60
$HgCl_2$	286	47
$HgBr_2$	300	63
HgI_2	300	91

IV. DISCUSSION

A. COMPRESSIBILITY ACCORDING TO A CELL MODEL

In a solid crystalline lattice the compressibility obeys the following proportionality:

$$\beta_T^S \propto d_S^4 , \tag{3}$$

where d_S is the internuclear distance in the solid.

Hence, for the liquid salt:

$$\beta_T^L \propto d_L^4 , \tag{4}$$

where d_L is the internuclear distance in the liquid.

Hence,

$$\frac{\beta_T^L}{\beta_T^S} = \left(\frac{d_L}{d_S}\right)^4 \tag{5}$$

and since the volume, V, for a cell model would be proportional to d^3, then:

$$\frac{\beta_T^L}{\beta_T^S} = \left(\frac{V_L^t}{V_S^{25}}\right)^{4/3} \tag{6}$$

where V_S^{25} is the molar volume of the solid at room temperature and V_L^t the molar volume of the liquid at a given temperature.

Results are listed in Table 10. There is substantial disagreement with experiment.

B. COMPRESSIBILITY ACCORDING TO A HOLE MODEL

The formal "hole volume", v_h, in a liquid having the surface tension, γ, equal to that of the molten salt concerned [16]

$$v_h = 0.68\left(\frac{\mathrm{kT}}{\gamma}\right)^{3/2} \tag{7}$$

is given in Table 11.

Table 10

Compressibilities according to a cell model

Salt	$\beta_T^S \times 10^{12}$ cm²·dyne⁻¹ literature *)	$\beta_T^L \times 10^{12}$ cm²·dyne⁻¹ observed	$\beta_T^L \times 10^{12}$ cm²·dyne⁻¹ calculated
$MgCl_2$	(6) **)	78	9
$CaCl_2$	4.36	14	5
$CaBr_2$	4.84	18	6
CaI_2	(6)	28	7
$SrCl_2$	3.32	13	4
$SrBr_2$	4.11	16	5
$BaCl_2$	2.77	15	4
$BaBr_2$	3.66	20	5
$ZnCl_2$	(6)	49	8
$CdBr_2$	(6)	43	8
$HgCl_2$	(6)	47	8

*) The solid compressibilities at room temperature were obtained from the International Critical Tables, *3*, 50 (1928).

**) The values in parentheses are interpolated assuming that the value of 5.95×10^{12} cm². dyne⁻¹ observed for $CdCl_2$ is reasonable to assign to substances structurally similar to $CdCl_2$ in the solid.

Table 11

Hole size in Group IIA and IIB halides

Salt	t°C	$v_h \times 10^{23}$ cm³
$MgCl_2$	800	2.79
$MgBr_2$	800	(4.43) *)
MgI_2	800	(6.60)
$CaCl_2$	800	2.17
$CaBr_2$	800	3.11
CaI_2	900	4.98
$SrCl_2$	900	2.03
$SrBr_2$	800	2.26
SrI_2	800	3.63
$BaCl_2$	1000	2.41
$BaBr_2$	900	2.41
BaI_2	800	2.48
$ZnCl_2$	600	6.48
$ZnBr_2$	600	(8.77)
ZnI_2	600	(12.2)
$CdBr_2$	600	5.22
CdI_2	600	(5.86)
$HgCl_2$	286	3.45
$HgBr_2$	300	3.60
HgI_2	300	(3.60)

*) Values in parentheses are estimated by interpolation assuming that the surface tension decreases as the density increases in a given series (e.g., $MgCl_2$, $MgBr_2$ and MgI_2).

The compressibilities and expansivities of the Group IIA and IIB halides, calculated from the hole model, are in Table 12. The values of the solid compressibilities were found in the literature (interpolated where not available, cf. Table 10) and the values of the solid expansivities were calculated from the density data determined in the present research.

Table 12

Compressibilities and expansivities according to a hole model

Salt	t°C	$\beta_T \times 10^{12}$ $\mathrm{cm^2 \cdot dyne^{-1}}$ obs.	$\beta_T \times 10^{12}$ $\mathrm{cm^2 \cdot dyne^{-1}}$ calc.	$\alpha \times 10^4$ $\mathrm{deg^{-1}}$ obs.	$\alpha \times 10^4$ $\mathrm{deg^{-1}}$ calc.
$MgCl_2$	800	78	32	1.8	3.7
$MgBr_2$	800	99	49	1.9	3.7
MgI_2	800	134	75	2.2	3.9
$CaCl_2$	800	14	2	2.0	0.4
$CaBr_2$	800	18	8	1.6	0.9
CaI_2	800	28	23	2.2	1.6
$SrCl_2$	900	13	4	1.9	0.9
$SrBr_2$	800	16	9	2.1	1.5
SrI_2	800	24	15	2.2	1.7
$BaCl_2$	1000	15	4	2.2	0.8
$BaBr_2$	900	20	16	2.2	2.2
BaI_2	800	21	15	2.3	2.0
$ZnCl_2$	600	49	55	2.1	3.0
$ZnBr_2$	600	71	102	2.9	4.0
ZnI_2	600	81	140	3.7	3.9
$CdBr_2$	600	43	51	2.7	3.5
CdI_2	600	60	71	2.7	4.4
$HgCl_2$	286	47	49	5.1	4.9
$HgBr_2$	300	63	52	6.3	5.0
HgI_2	300	91	66	8.6	6.2

The difference in the molar volume of the liquid at a given temperature and the molar volume of the solid at the melting point for $MgBr_2$, MgI_2, SrI_2, $ZnBr_2$, ZnI_2, $HgBr_2$ and HgI_2 were interpolated assuming that the percentage volume change on fusion was similar for structures which closely resembled each other in the solid. Knowledge of this quantity allowed calculation of the molar volume of the solid at the melting point (using known liquid densities, cf. Table 3). This, coupled with the molar volume of the solid at room temperature, permitted the evaluation of an approximate expansivity α_s assuming a linear expansion.

Agreement is good for close-packed lattices ($MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2, CaI_2, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2, $CdBr_2$, CdI_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$ and HgI_2), while for the fluorite or rutile type structures, agreement is poor. In these latter solids, one-half of the cation lattice positions in the solid are occupied. Thus, fluorite and rutile lattices can be regarded as having holes present in the solid.

The compressibility and expansivity due to the presence of these 'solid' holes in the liquid can be calculated using the theory of holes, the size of the hole being assumed equal to that of the cation. The compressibility of these 'solid' holes is then added to that calculated as described above (Table 13). Agreement is good.

Table 13

Compressibilities and expansivities according to a hole model corrected for "solid" holes

Salt	t°C	$\beta_{T_2} \times 10^{12}$ cm^2.dyne^{-1} obs.	$\beta_{T_2} \times 10^{12}$ cm^2.dyne^{-1} calc.	$\alpha \times 10^4$ deg^{-1} obs.	$\alpha \times 10^4$ deg^{-1} calc.
$CaCl_2$	800	14	7	2.0	0.8
$CaBr_2$	800	18	12	1.6	1.4
$SrCl_2$	900	13	9	1.9	1.5
$SrBr_2$	800	16	14	2.1	2.1
SrI_2	800	24	22	2.2	2.1
$BaCl_2$	1000	15	13	2.2	1.8
$BaBr_2$	900	20	24	2.2	3.8
BaI_2	800	21	22	2.3	2.9

C. REFINEMENT OF HOLE MODEL FOR GROUP II SALTS

Table 11 shows that, for a given anion, the average hole size decreases with increasing size of cation. This is contrary to expectation if the ionic species present in Group II liquid salts are simple cations and anions, but it is in accord with the model of Bockris et al. [17], who postulated autocomplexing and polymerization in these molten salts.

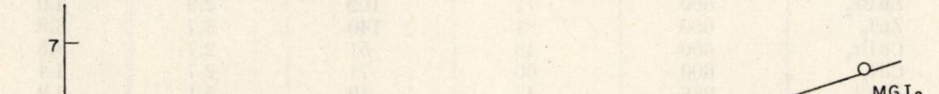


Fig. 3. — Plot of average hole volume *vs* the reciprocal of the cation radius.

Complexes of a cation with a *single* anion occur in those salts which crystallize in layer lattices. On fusion, it is probable that the solid network breaks up, leaving a cation bound to a single anion.

The decrease of hole size with increasing size of cation can then be understood [17]. It is reasonable to consider, coulombically, that there is a larger degree of autocomplexing in e.g., molten MgI_2 than in molten BaI_2. The holes due to the MX^+ entities would contribute more to the average hole volume in the case of MgI_2. The average hole volume has been plotted *versus*, the reciprocal of the cation radius for the series MgI_2—BaI_2, shown in Figure 3.

D. THE FREE VOLUME

This is calculated in a way described by Bockris and Richards [1]. A term M_i, the effective mass of the particles present in the liquid but hypothetically in the gas phase, is needed. For $ZnCl_2$ and $CdBr_2$ the particles assumed in the gas phase are MX^+ and X^-, M_i is taken as:

$$M_i = [(MX^+)(X^-)]^{1/2}$$

For $HgBr_2$ the particle assumed in the gas phase is MX_2, thus M_i is given by,

$$M_i = MX_2$$

(see Table 14).

Table 14

Relation of free volume to hole volume and heat of activation for viscous flow for some Group IIB halides

Salt	t	v_h	v_f	V_f	E_{V_f}	E_η
$ZnCl_2$	400	28.2	8.29	10.0	4.0	6.5
	500	42.3	11.2	12.5	(above	
	600	64.8	16.7	20.1		400°C)
$CdBr_2$	600	52.2	0.542	0.654	5.0	4.5
	650	57.2	0.622	0.751		
	700	67.2	0.735	0.886		
$HgBr_2$	250	26.1	0.415	0.250	2.7	5.1
	275	30.5	0.463	0.279		
	300	36.0	0.512	0.308		

t : (°C); v_h : $\times 10^{24}$ $cm^3.ion^{-1}$; v_f : $\times 10^{24}$ $cm^3.\ ion^{-1}$; V_f : $cm^3.\ mole^{-1}$; E_{V_f} : kcal. $mole^{-1}$; E_η : kcal.$mole^{-1}$.

For $CdBr_2$ and $HgBr_2$, $v_f/v_h \mathrel{\hat{=}} 0.01$, whereas for $ZnCl_2$, $v_f/v_h \mathrel{\hat{=}} 0.25$.

E. THE RELATION BETWEEN FREE VOLUME AND HOLE VOLUME

A plot of v_f *versus* v_h has been made for $ZnCl_2$, $CdBr_2$ and $HgBr_2$ (see Fig. 4 for $CdBr_2$ and $HgBr_2$). The equations found to represent the curves are of the form

$$v_f = v_f^\circ + K v_h. \tag{8}$$

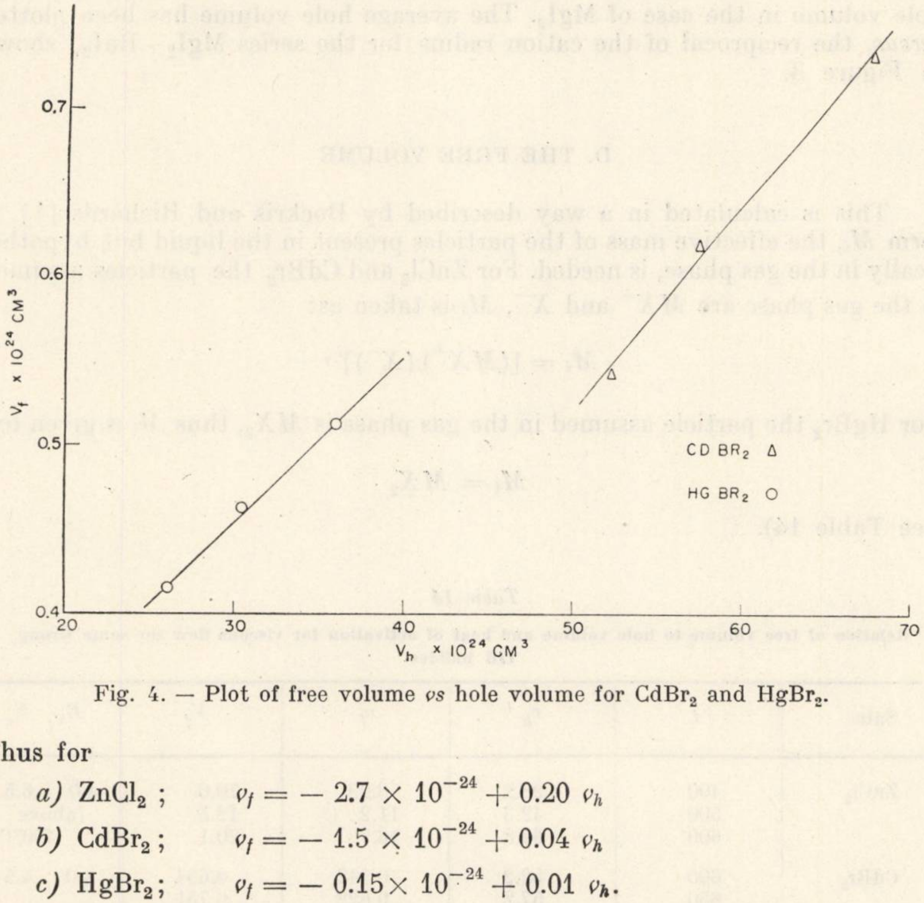


Fig. 4. — Plot of free volume *vs* hole volume for $CdBr_2$ and $HgBr_2$.

Thus for

a) $ZnCl_2$; $v_f = -2.7 \times 10^{-24} + 0.20\, v_h$

b) $CdBr_2$; $v_f = -1.5 \times 10^{-24} + 0.04\, v_h$

c) $HgBr_2$; $v_f = -0.15 \times 10^{-24} + 0.01\, v_h$.

The negative v_f° indicates that the cell size (not depending on hole size) is smaller than it should be if the solid state cell is taken as reference. This suggests that the internuclear distance decreases upon fusion resulting in closer approach of nearest neighbours (which determine the cell size). This would be consistent with the creation, e.g., of MX^+, entities on melting.

The free volume per mole is calculated from

$$v_f = \left(\frac{u_g}{u_1}\right)^3 V \tag{9}$$

where u_g and u_1 are the velocities of sound in the gas and liquid phase respectively and V is the total volume of the liquid [18]. If v_f is plotted versus $1/T$, the slope should be of the same order of magnitude as $-E_\eta/R$ where E_η is the heat of activation for viscous flow [1]. This has been done for $ZnCl_2$, $CdBr_2$ and $HgBr_2$ and the results listed in Table 14.

The value of E_{V_f} for $ZnCl_2$ is somewhat smaller than E_η at temperatures higher than the vicinity of the melting point. This is in accord with the concept that the network of polymerized $ZnCl_2$ particles is not completely broken up at these temperatures so that E_η involves bond breaking as well as the energy to jump into a hole. E_{V_f} for $CdBr_2$ is nearly equal to E_η in accord with the model of separate $CdBr^+ + Br^-$ entities, while E_{V_f} is larger than E_η for $HgBr_2$ in accord with a molecular melt in which the rate determining step in transport is not dependent upon hole formation.

F. THE RELATION BETWEEN THE PERCENTAGE VOLUME CHANGE ON FUSION AND THE HEAT OF ACTIVATION FOR HOLE FORMATION

There should be a relation between the percentage volume change on fusion and the heat of activation for hole formation given by:

$$\frac{\Delta V_f}{V_S} = \frac{N_h e^{-E_h/RT} v_h}{V_S}. \tag{10}$$

It will be assumed that E_h is equal to ΔH_λ [17]. Experimental and calculated values of $\frac{\Delta V_f}{V_S}$ are given in Table 15. In Figure 5, the calculated

Table 15

Correlation between theoretical and experimental percentage volume change on fusion

Salt	$\frac{\Delta V_f}{V_S}$ % obs.	$\frac{\Delta V_f}{V_S}$ % calc.
NaCl	25.6	12.7
NaBr	22.4	10.0
NaI	18.6	6.5
KCl	20.2	8.4
KBr	16.6	4.6
KI	15.4	6.5
$CdCl_2$	13.2	10
$CdBr_2$	19.9	9.5
CdI_2	22.6	0.4
$HgCl_2$	18.8	0
$HgBr_2$	20	0
$HgCl_2$	30.5	4.4
$CaCl_2$	0.09	2.1
$CaBr_2$	3.04	2.6
CaI_2	10.02	5.2
$SrCl_2$	2.40	1.7
$ZnCl_2$	11.6	0

and experimental plots are compared and a correlation is observed. $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $HgBr_2$ and CdI_2 fall outside this correlation which is in accord with bond rupture in the conduction process (the calculation involves the assumption that ΔH_{hole} and ΔH_λ for conduction are equal).

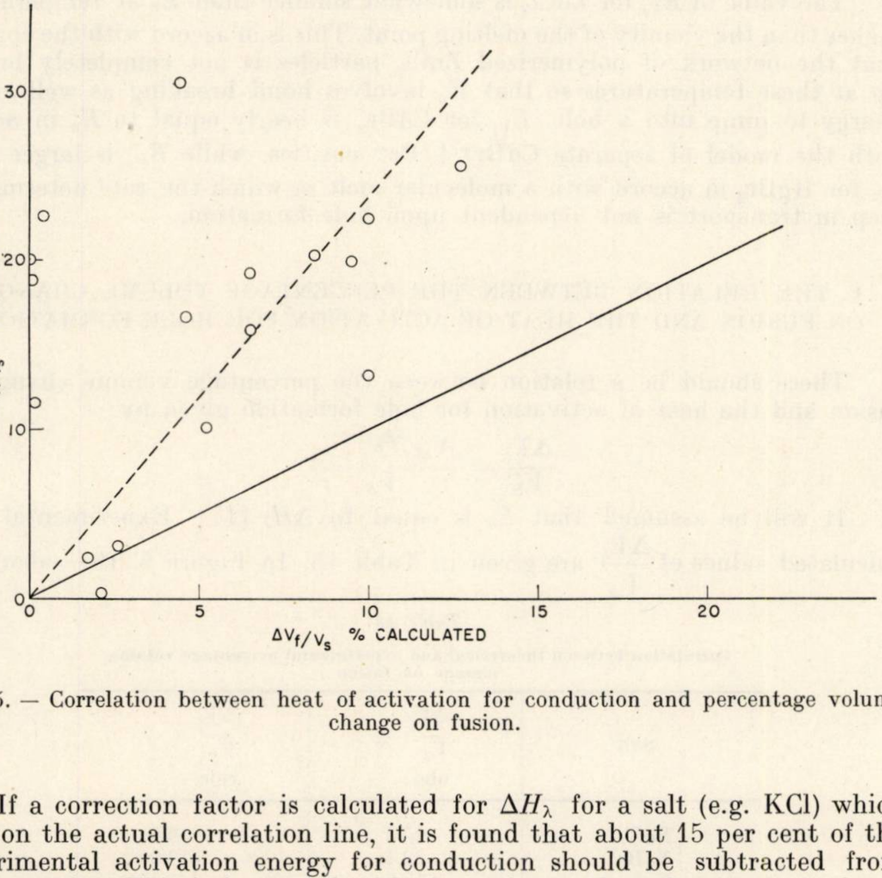


Fig. 5. — Correlation between heat of activation for conduction and percentage volume change on fusion.

If a correction factor is calculated for ΔH_λ for a salt (e.g. KCl) which falls on the actual correlation line, it is found that about 15 per cent of the experimental activation energy for conduction should be subtracted from this quantity. This is in accord with the estimate that the energy to jump into a hole is about 10 per cent of the energy of activation for conduction [19].

Acknowledgements: Thanks are due to the U. S. Atomic Energy Commission, for the support of this work under Contract No. 301—05.

Electrochemistry Laboratory
University of Pennsylvania
Philadelphia 4, Pennsylvania

Received for publication
December 12, 1961

REFERENCES

1. J. O'M. Bockris, N. E. Richards, Proc. Roy. Soc., **241 A,** 44 (1957).
2. E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, London, 1957, p. 728—735.
3. D. M. Sowards, Private communications, June 1958.
4. N. E. Richards, E. J. Brauner, J. O'M. Bockris, Brit. J. Appl. Phys., **5,** 387 (1955).
5. A. Pilla, J. O'M. Bockris, Report to U.S.A.E.C., August 1960, Contract No. AT 30—1—1769.
6. J. O'M. Bockris, A. Pilla, J. L. Barton, J. Phys. Chem., **64,** 507 (1960).
7. A. Pilla, J. O'M. Bockris, Report to U.S.A.E.C., February 1958, Contract No. AT 30-1-1769.
8. K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines Bull., No. 584 (1960).
9. L. L. Quill, *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials; Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York, 1950, p. 78 ff.
10. R. B. Ellis, J. E. Smith, E. B. Baker, J. Phys. Chem., **62,** 766 (1958).
11. I. S. Yaffe, E. R. Van Artsdalen, J. Phys. Chem. (in press).
12. R. B. Ellis, J. E. Smith, Prog. Rep. U.S.A.E.C., Contract No. AT (40—1)—2073 March 1958, ibid. December 1958.
13. H. Bloom, W. I. Knaggs, J. J. Molloy, D. Welch, Trans. Faraday Soc., **49,** 1458 (1953).
14. N. K. Boardman, F. H. Dorman, E. Heymann, J. Phys. Chem., **53,** 375 (1949).
15. E. B. R. Prideaux, J. Chem. Soc., **97,** 2032 (1910).
16. R. Furth, Proc. Camb. Phil. Soc., **37,** 252 (1941).
17. J. O'M. Bockris, E. H. Crook, H. Bloom, N. E. Richards, Proc. Roy. Soc. (London), **255 A,** 558 (1960).
18. J. F. Kincaid, H. Eyring, J. Chem. Phys., **6,** 620 (1938).
19. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York, 1941, p. 489.

REFERENCES

1. J. O'M. Bockris, N. E. Richards, Proc. Roy. Soc. 241 A, 44 (1957).
2. E. A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, Pergamon Press, London, 1957, p. 728.
3. D. M. Bowers, Private Communication, June 1958.
4. N. E. Richards, E. M. [illegible] and J. O'M. Bockris, Brit. J. Appl. Phys., 6, 387 (1955).
5. A. Pilla, J. O'M. Bockris, Report to U.S.A.E.C., August 1960, Contract No. AT 30-1-1769.
6. J. O'M. Bockris, A. Pilla, J. L. Barton, J. Phys. Chem. 64, 507 (1960).
7. A. Pilla, J. O'M. Bockris, Report to U.S.A.E.C., February 1958, Contract No. AT 30-1-1769.
8. K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines Bull. No. 584 (1960).
9. L. L. Quill, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials: Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1950, p. 78 ff.
10. H. S. [illegible], J. Phys. Chem. 62, 786 (1958).
11. [illegible] Varma, [illegible], J. Phys. Chem. (in press).
12. [illegible], Prog. Rep. [illegible], Contract No. AT (30-1)-1009 March 1958, and December 1958.
13. H. Bloom, W. [illegible], J. J. [illegible], Trans. Faraday Soc. 49, 1458 (1953).
14. N. K. Boardman, F. H. Dorman, E. Heymann, J. Phys. Chem. 53, 375 (1949).
15. E. R. R. [illegible], J. Chem. Soc. 67, 2022 (1945).
16. R. Fürth, Proc. Camb. Phil. Soc. 37, 252 (1941).
17. J. O'M. Bockris, [illegible], Proc. Roy. Soc. (London), 255 A, 558 (1960).
18. J. F. Kincaid, H. Eyring, J. Chem. Phys. 6, 620 (1938).
19. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941, p. 480.

PARTIALSYNTHESEN VON CAROTINOIDEN UNTER ANWENDUNG VON BLEITETRAACETAT

VON

C. BODEA und E. NICOARĂ

Unter Einwirkung von Bleitetraacetat auf Carotinoide des β-Carotintypes werden Dehydrogenierungsprodukte der ,,retro"-Form erhalten u.zw. 4- und 4'-Acetoxyabkömmlinge und auch 5,8-Epoxyde.

Bei der Reaktion zwischen Kryptoxanthin (XII) und Bleitetraacetat wurden nach der Hydrolyse zwei neue Xantophylle, das 3,4'-Dihydroxy-β-Carotin (XIII) und das 3-Hydroxy-retro-dehydrocarotin (XIV) erhalten.

Zeaxanthin wird in 3,3'-Retro-dehydrocarotin (Eschscholtzxanthin) (XVIII) und in das 5,8-Epoxyd des Zeaxanthins (Mutatoxanthin) (XIX) umgewandelt.

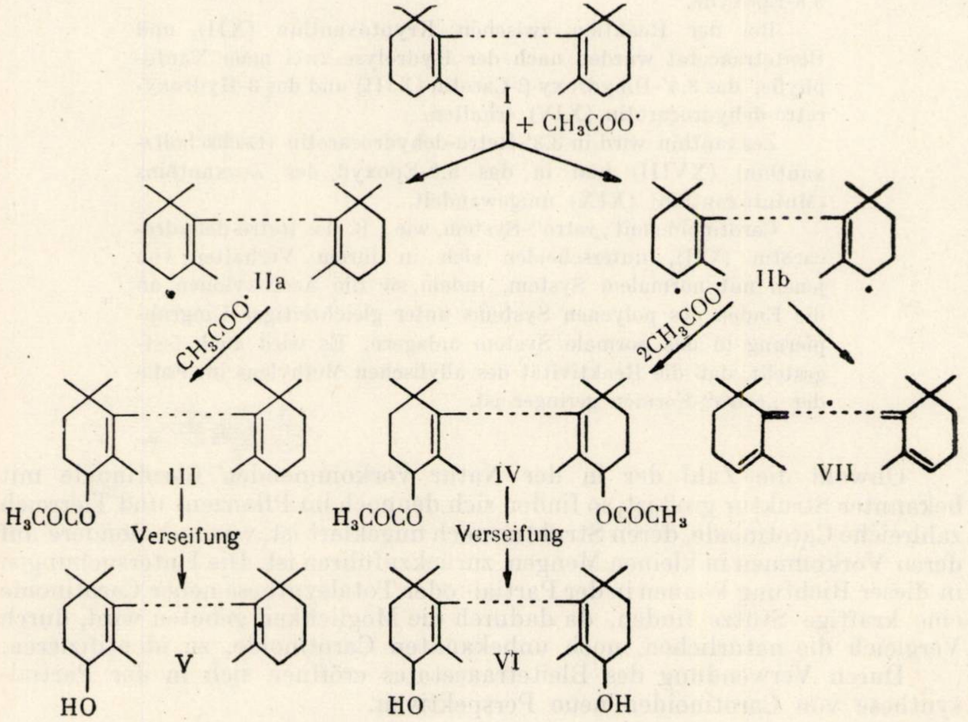
Carotinoide mit ,,retro"-System, wie z.B. das Retro-dehydrocarotin (VII), unterscheiden sich in ihrem Verhalten von jenen mit normalem System, indem sie die Acetoxyionen an die Enden des polyenen Systems unter gleichzeitiger Umgruppierung in das normale System anlagern. Es wird auch festgestellt, daß die Reaktivität des allylischen Methylens im Falle der ,,retro"-Formen geringer ist.

Obwohl die Zahl der in der Natur vorkommenden Carotinoide mit bekannter Struktur groß ist, so finden sich dennoch im Pflanzen- und Tierreich zahlreiche Carotinoide, deren Struktur noch ungeklärt ist, was insbesondere auf deren Vorkommen in kleinen Mengen zurückzuführen ist. Die Untersuchungen in dieser Richtung können in der Partial- oder Totalsynthese neuer Carotinoide eine kräftige Stütze finden, da dadurch die Möglichkeit geboten wird, durch Vergleich die natürlichen, noch unbekannten Carotinoide, zu identifizieren.

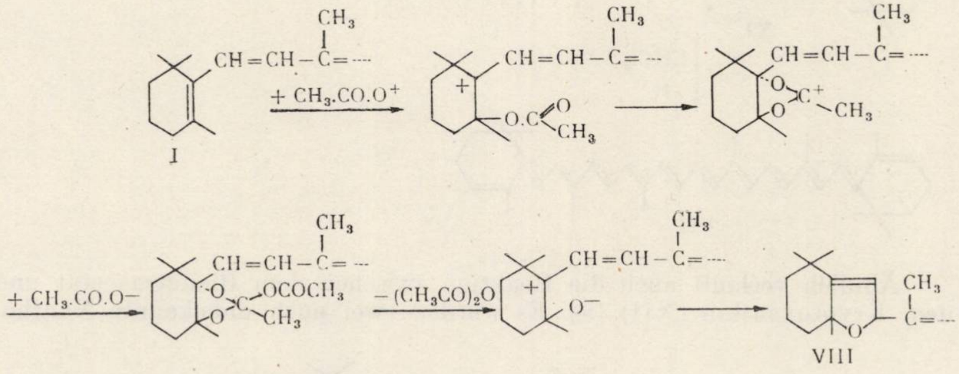
Durch Verwendung des Bleitetraacetates eröffnen sich in der Partialsynthese von Carotinoiden neue Perspektiven.

Das polyene System der Carotinoide bietet den aus dem Bleitetraacetat in Freiheit gesetzten Acetoxyionen und Acetoxylradikalen zahlreiche Angriffsmöglichkeiten. Die Additionsreaktionen der Acetoxyionen an die Doppelbindungen und der Entzug von Wasserstoffatomen aus den allylischen Methylengruppen durch die Acetoxylradikale führen zu zahlreichen Umwandlungsprodukten, unter denen sich auch neue Carotinoide vorfinden. Dadurch erweist sich das Bleitetraacetat als ein Reagens, das nicht nur die Partialsynthese von bekannten und noch unbekannten Carotinoiden ermöglicht, sondern gleichzeitig zur Vertiefung unserer Kenntnisse über das chemische Verhalten der Carotinoide beiträgt. Damit ist der Nachteil ausgeglichen, den im allgemeinen die Verwendung des Bleitetraacetates in Synthesen durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Reaktionsprodukte aufweist. Im Falle bestimmter Carotinoide, welche Hydroxylgruppen in den Iononringen oder ein „retro"-Doppelbindungssystem aufweisen, verläuft die Reaktion zu Gunsten eines einzigen Hauptproduktes.

Beim Behandeln von β-Carotin (I) mit Bleitetraacetat [1], [2] entstehen die 4-Acetoxy- und 4,4′-Diacetoxyderivate (III und IV), die durch Verseifung in Isokryptoxanthin (V) und Isozeaxanthin (VI) übergehen. Ein Teil der intermediär auftretenden β-Carotinradikale (II *b*) erfahren eine Stabilisierung durch Umgruppierung der Doppelbindungen unter Bildung von Retrodehydrocarotin (Isocarotin) (VII):



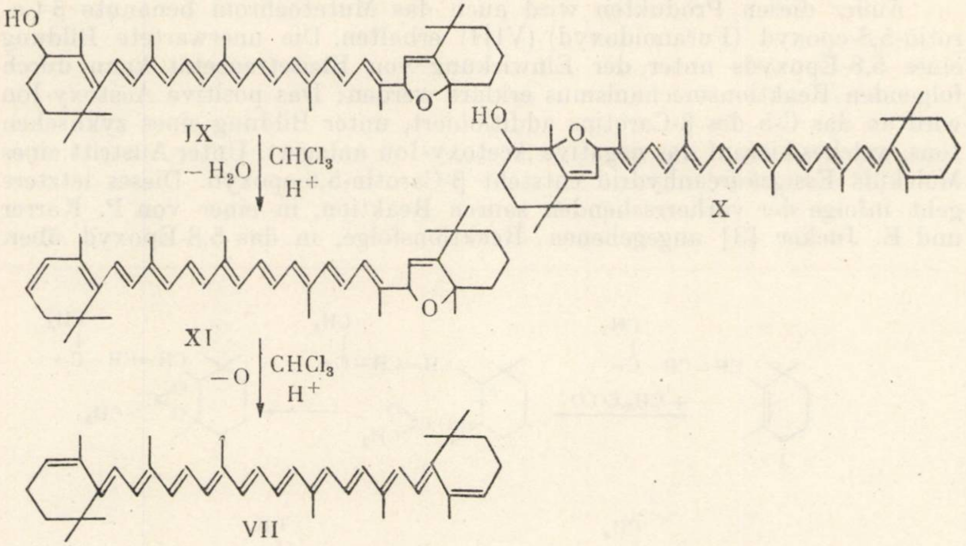
Außer diesen Produkten wird auch das Mutatochrom benannte β-Carotin-5,8-epoxyd (Furanoidoxyd) (VIII) erhalten. Die unerwartete Bildung eines 5,8-Epoxyds unter der Einwirkung von Bleitetraacetat kann durch folgenden Reaktionsmechanismus erklärt werden: Das positive Acetoxy-Ion wird an das C-5 des β-Carotins additioniert, unter Bildung eines zyklischen Ions, welches hierauf das negative Acetoxy-Ion anlagert. Unter Austritt eines Moleküls Essigsäureanhydrid entsteht β-Carotin-5,6-epoxyd. Dieses letztere geht infolge der vorherrschenden sauren Reaktion, in einer von P. Karrer und E. Jucker [3] angegebenen Reaktionsfolge, in das 5,8-Epoxyd über.



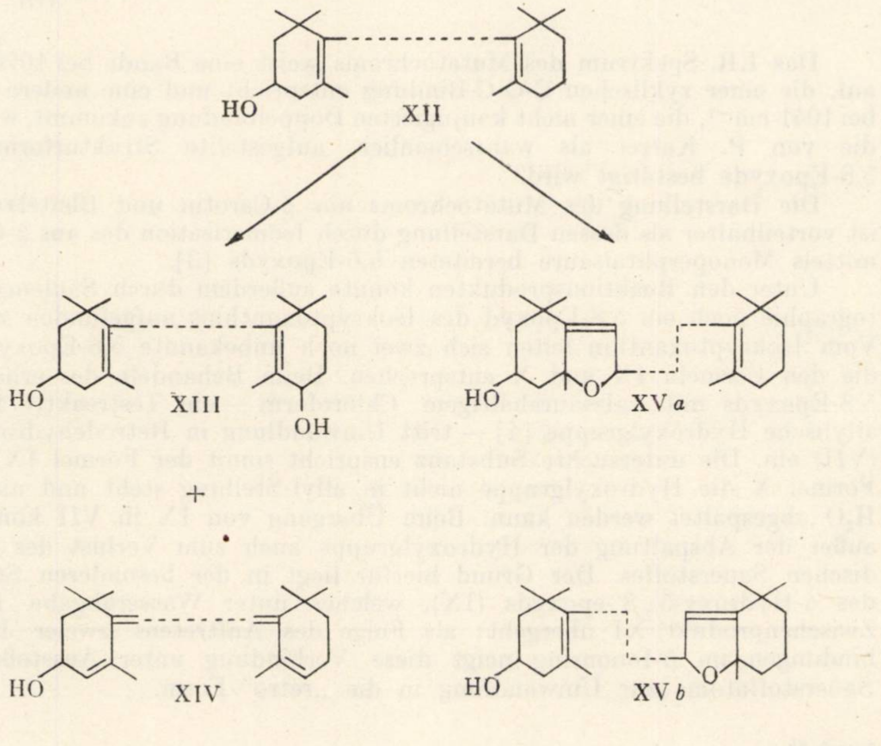
Das I.R.-Spektrum des Mutatochroms weist eine Bande bei 1070 cm^{-1} auf, die einer zyklischen C-O-C-Bindung entspricht und eine andere Bande bei 1041 cm^{-1}, die einer nicht konjugierten Doppelbindung zukommt, wodurch die von P. Karrer als wahrscheinlich aufgestellte Strukturformel für 5,8-Epoxyde bestätigt wird.

Die Darstellung des Mutatochroms aus β-Carotin und Bleitetraacetat ist vorteilhafter als dessen Darstellung durch Isomerisation des aus β-Carotin mittels Monoperphtalsäure bereiteten 5,6-Epoxyds [3].

Unter den Reaktionsprodukten konnte außerdem durch Säulenchromatographie noch ein 5,8-Epoxyd des Isokryptoxanthins aufgefunden werden. Vom Isokryptoxanthin leiten sich zwei noch unbekannte 5,8-Epoxyde ab, die den Formeln IX und X entsprechen. Beim Behandeln des erhaltenen 5,8-Epoxyds mit salzsäurehaltigem Chloroform — ein Testreaktiv für die allylische Hydroxylgruppe [4] — tritt Umwandlung in Retrodehydrocarotin (VII) ein. Die untersuchte Substanz enspricht somit der Formel IX, da in Formel X die Hydroxylgruppe nicht in allyl-Stellung steht und nicht als H_2O abgespaltet werden kann. Beim Übergang von IX in VII kommt es außer der Abspaltung der Hydroxylgruppe auch zum Verlust des epoxydischen Sauerstoffes. Der Grund hierfür liegt in der besonderen Struktur des 4-Hydroxy-5′, 8′-epoxyds (IX), welches unter Wasserabgabe in das Zwischenprodukt XI übergeht; als Folge des Auftretens zweier Doppelbindungen im β-Iononring neigt diese Verbindung unter Ausstoßen des Sauerstoffatoms zur Umwandlung in die „retro"-Form.


HO
O
IX
$-H_2O$
$CHCl_3$
H^+
HO
O
X
O
XI
$-O$
$CHCl_3$
H^+
VII

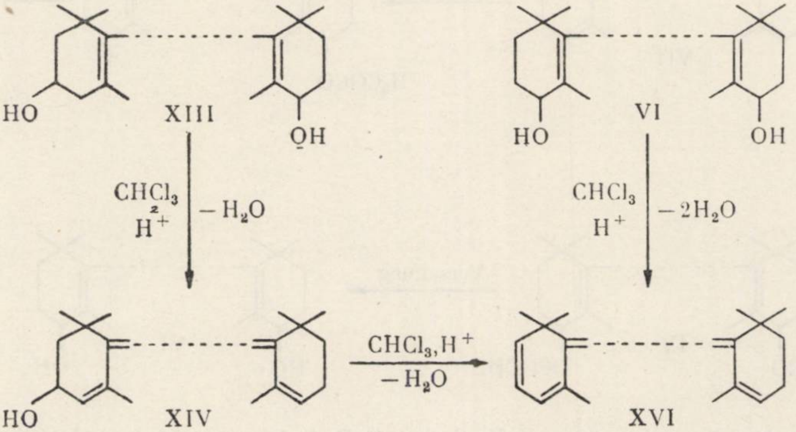
Ähnlich verläuft auch die Reaktion zwischen dem Bleitetraacetat und dem Kryptoxanthin (XII) [5]. Es wurden zwei noch unbekannte Xantho-


HO
XII
HO
XIII
OH
+
HO
O
XV a
HO
XIV
HO
O
XV b

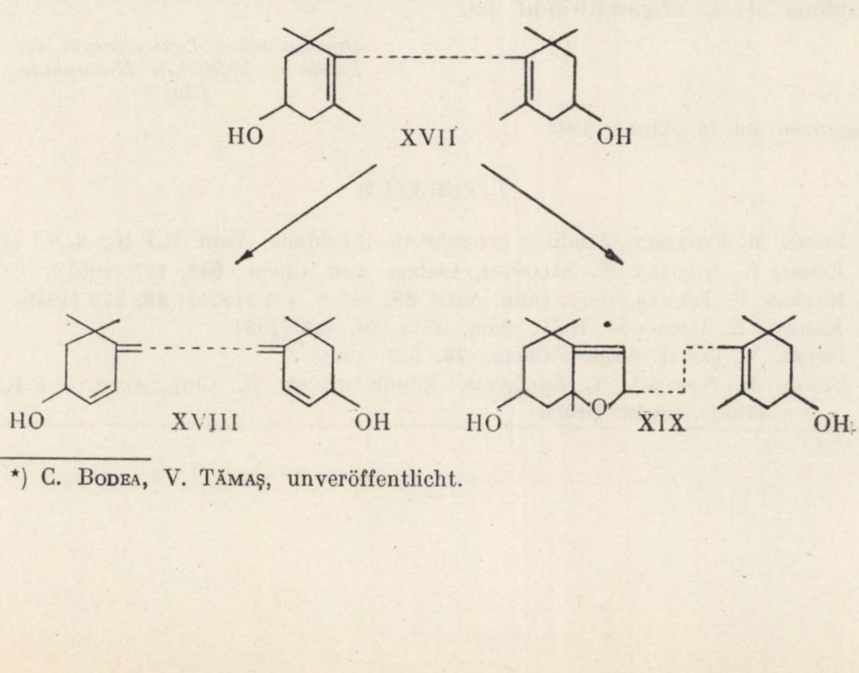
phylle erhalten und zwar 3,4′-Dihydroxy-β-carotin (XIII) und Retrodehydrokryptoxanthin (XIV), sowie das bereits bekannte Kryptoxanthin-5,8-epoxyd (Kryptoflavin), dem die Formel XV *a* oder *b* zukommt.

Ein interessantes Verhalten zeigt das 3,4′-Dihydroxy-β-carotin gegenüber dem salzsäurehaltigen Chloroform, wobei beide Hydroxylgruppen unter Bildung von Retrobisdehydrocarotin (XVI) abgespalten werden, obwohl nur eine von ihnen allylisch ist. In einer ersten Reaktion wird die allylische Hydroxylgruppe aus Stellung 4′ unter Bildung von Retrodehydrokryptoxanthin (XIV) abgespalten, gefolgt vom Austritt der Hydroxylgruppe aus Stellung 3 die nunmehr ebenfalls allylisch geworden ist.

Man erhält dasselbe Dehydrierungsprodukt auch aus Isozeaxanthin (VI) unter der Einwirkung von salzsäurehaltigem Chloroform.



Im Falle des Zeaxanthins (XVII) *) beeinflussen die Hydroxylgruppen aus den Stellungen 3 und 3′ die Reaktion mit Bleitetraacetat in dem Sinne,

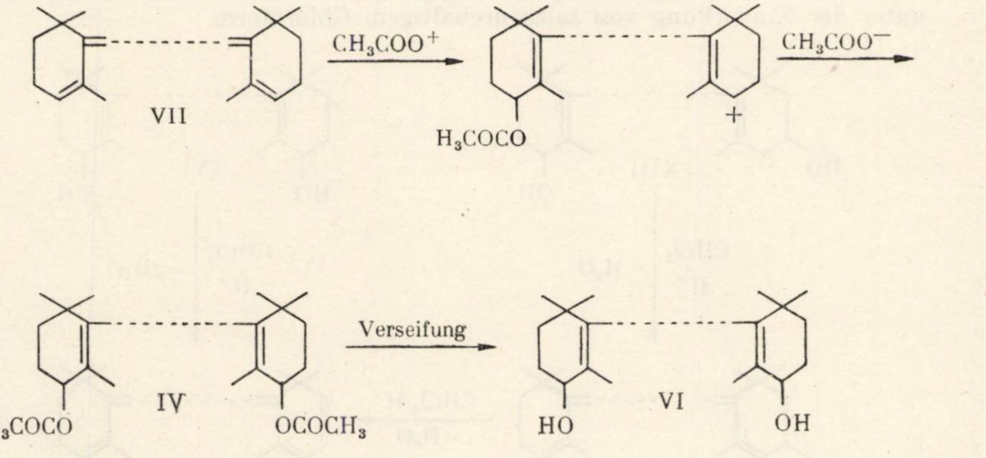


---

*) C. Bodea, V. Tămaş, unveröffentlicht.

daß keine Acetoxygruppen in die Stellungen 4 und 4′ eintreten. Man erhält nur Retrodehydrozeaxanthin (Eschscholtzxanthin) (XVIII) und Zeaxanthin-5,8-epoxyd (Mutatoxanthin) (XIX), die sich gemäß dem beim β-Carotin gezeigten Mechanismus bilden.

Um das Verhalten eines Carotinoids mit ,,retro"-System gegenüber Bleitetraacetat kennen zu lernen, wurde Retrodehydrocarotin (VII) mit diesem Reagens behandelt [6]. Es wurde ein einziges Reaktionsprodukt festgestellt u.zw. das 4,4′-Diacetoxy-β-Carotin (IV), welches seine Entstehung einer Additionsreaktion an den Enden des polyenischen ,,retro"-Systems unter Umgruppierung in das ,,normale" System verdankt.



Es konnte in diesem Falle kein Auftreten von Acetoxyderivaten des Retro-dehydrocarotins beobachtet werden, woraus geschlossen werden muß, daß bei den Carotinoiden mit ,,retro"-Form die Reaktivität des allylischen Methylens stark abgeschwächt ist.

Biochemisches Laboratorium der
Landwirtschaftlichen Hochschule,
Cluj

Eingegangen am 26.Oktober 1961

LITERATUR

1. C. Bodea, M. Florescu, Studii și cercetări de Biochimie, Acad. R.P.R., **3**, 13 (1960).
2. C. Bodea, E. Nicoară, T. Salontai, Liebigs Ann. Chem., **648**, 147 (1961).
3. P. Karrer, E. Jucker, Helv. chim. Acta, **28**, 427 u. 474 (1945); **29**, 229 (1946).
4. P. Karrer, E. Leumann, Helv. chim. Acta, **34**, 445 (1951).
5. C. Bodea, V. Tămaș, Angew. Chem., **73**, 532 (1961).
6. C. Bodea, E. Nicoară, T. Salontai, Studii cercet. șt. Cluj, Acad. R.P.R., **12** (1961), (unter Druck).

ИЗОТОПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ СУЛЬФАТОВ

А. И. БРОДСКИЙ, В. А. ЛУНЕНОК-БУРМАКИНА и И. Ф. ФРАНЧУК

(Киев)

При электролизе сульфатов или серной кислоты с платиновыми анодами образование персульфата, элементарного кислорода и озона являются параллельными независимыми электрохимическими реакциями.

В образовании O_2 и O_3 принимают участие высшие поверхностные окислы платины. Озон образуется в результате их взаимодействия с водой, согласно уравнению (5). В присутствии перекиси водорода или мононадсерной кислоты эти окислы образуются не только из воды, но также (и преимущественно) из последних.

Электролиз водных растворов серной кислоты и сульфатов при больших плотностях тока ведет к образованию перекисных соединений с одновременным выделением кислорода. Эти процессы давно привлекали внимание исследователей и изучались разными методами, но их механизм до сих пор остается неясным. Главное затруднение заключается в идентификации первичных анодных реакций и роли в них поверхностных окислов электрода. Для внесения некоторой ясности в этот вопрос мы применили изотопную метку кислорода. Применение этого метода значительно облегчается тем, что ни элементарный кислород, ни перекисные соединения заметно не обменивают кислород с водой в условиях ведения электролиза [1], так что исключаются подобные реакции изотопного обмена, ведущие к потере метки.

В одной из наших прошлых работ [2] были подтверждены наблюдения А. Н. Фрумкина и сотрудников [3], согласно которым при электролизе сульфата как в кислых, так и в щелочных растворах, в условиях хороших выходов персульфата (платиновый анод с плотностью тока около 1 А/см², 20% $KHSO_4$, температура 15°—20°) кислород из воды не входит в последний.

Это ставило под большое сомнение известный механизм Глесстона и Гиклинга [4], согласно которому первичным анодным процессом является образование перекиси водорода или других продуктов окисления воды, которые затем окисляют сульфат до персульфата. Также исключалось первичное образование гидроксильных радикалов в прианодном слое, так как они таким путем переносили бы кислород из воды в образующийся персульфат. Тот же результат был позже получен для анодного образования перкарбоната, пербората и перфосфата при электролизе карбоната, его смеси с метаборатом и фосфата [5].

Для того, чтобы окончательно исключить промежуточное образование перекиси водорода при получении персульфата, мы применили метод изотопного разбавления. К электролиту добавлялась перекись водорода с иным изотопным составом кислорода, чем в воде. Если в ходе электролиза образуется перекись водорода из воды, то она должна разбавлять добавленную и изменять ее изотопный состав в направлении приближения к изотопному составу воды. Такое изменение не было найдено несмотря на то, что количество образующегося персульфата во много раз превышало количество перекиси водорода, введенной в электролит. С другой стороны, было найдено, что при добавлении 20 г/л H_2O_2 к раствору сульфата, образование персульфата подавляется *), и анодный кислород вначале имеет тот же изотопный состав, как кислород добавленной H_2O_2. По мере разложения последней, выход персульфата повышается, а в анодный O_2 входят все возрастающие количества кислорода из воды.

Все это не оставляет сомнений в том, что анодное разложение перекиси водорода и образование персульфата являются двумя параллельными независимыми электрохимическими процессами и что ни перекись водорода, ни промежуточные продукты ее разряда непосредственно не участвуют в образовании персульфата. Последний получается по рекомбинационному механизму

$$2SO_4^{--} \to S_2O_8^{--} + 2e$$

(или $2HSO_4^{-} \to S_2O_8^{--} + 2H^{+} + 2e$) или с промежуточным участием радикал-иона сульфата

$$SO_4^{--} \to SO_4^{\dot{-}} + e$$

$$SO_4^{\dot{-}} + SO_4^{--} \to S_2O_8^{--} + e.$$

Наши попытки обнаружить такой радикал методом электронного парамагнитного резонанса не удались. Однако это можно объяснить тем, что радикал не переходит в электролит, а остается связанным с поверхностью электрода. В этом случае, по условиям техники парамагнитных измерений, когда введение проводника в резонатор сильно понижает чувствительность спектрометра, стационарная поверхностная концентрация радикала могла быть недостаточной для наблюдения.

В ряде исследований высказывались предположения, что в анодном разряде кислорода на платине участвуют ее поверхностные окислы. Детальное

---

*) Такое же подавление образования перкислоты при добавлении H_2O_2 нашел Гайсинский [6] при электролизе карбоната и бората.

исследование кривых напряжения привело В. И. Веселовского и сотрудников [7] к выводу, что при умеренном анодном перенапряжении в сернокислых растворах образуются окислы платины $PtO[O]$ неидентифицированного состава, разложение которых дает анодный кислород

$$PtO + H_2O \rightarrow PtO[O] + 2H^+ + 2e \tag{1}$$

$$PtO[O] \rightarrow PtO + {}^1/_2O_2. \tag{2}$$

Согласно тем же авторам, при высоком перенапряжении (6 вольт и выше) образуются окислы перекисного типа $PtO[O-O]$, ведущие к выделению не только кислорода, но и озона

$$PtO[O] + H_2O \rightarrow PtO[O-O] + 2H^+ + 2e \tag{3}$$

$$PtO[O-O] \rightarrow PtO + O_2 \tag{4}$$

$$PtO[O-O] + H_2O \rightarrow PtO + O_3 + 2H^+ + 2e. \tag{5}$$

Сходные представления об анодном выделении кислорода при электролизе перхлората выдвинули А. Н. Фрумкин [8] и его сотрудники: Р. И. Каганович и др. [9].

Из наших упомянутых выше опытов электролиза в присутствии перекиси водорода следует, что высшие поверхностные окислы перекисного типа $PtO[O-O]$ образуются не только из воды по (3), но и из H_2O_2, при ее наличии, и притом преимущественно из нее, по уравнению

$$PtO + H_2O_2 \rightarrow PtO[O-O] + 2H^+ + 2e. \tag{6}$$

Участие их в реакции (4) объясняет появление кислорода из H_2O_2 в анодном O_2.

Такие поверхностные окислы образуются также при разряде мононадсерной кислоты, как было нами найдено в ряде специально выполненных опытов. Например, электролит, содержавший 200 г/л H_2SO_5 и 50 г/л H_2SO_4 в воде с 2,62 атомн. % H_2O^{18}, давал анодный O_2, который в порции, собранной в течение первого 1/2-часа, содержал 0,99 атомн. % O^{18}. В электролите были найдены лишь следы $H_2S_2O_8$ и совсем не было H_2O_2. Таким образом, облегчение анодного кислорода действительно вызвано разрядом мононадсерной кислоты, для которого разумно предполагать уравнение типа (6)

$$HO-OSO_3^- + H_2O + PtO \rightarrow HSO_4^- + PtO[O-O] + 2H^+ + 2e. \tag{7}$$

При этом остается неясным, идентичны ли поверхностные высшие окислы в (3), (6) и (7), которые мы условно изображаем общей формулой $PtO[O-O]$.

Эти наблюдения вносят существенный корректив также в механизм анодного образования озона по реакции (5), в котором может участвовать не только кислород из воды, согласно (3), но и кислород из сульфата, согласно (6) или (7). Действительно, анодное образование озона сопровождается образованием надсерной кислоты, гидролиз которой дает мононадсерную кислоту и перекись водорода, а ранее [2] нами было показано, что при таком гидролизе перекисная группа О — О не разрушается, а сохраняется в последовательности превращений

$$S_2O_8^{--} \rightarrow SO_5^{--} \rightarrow H_2O_2 \rightarrow O_2$$

и целиком переходит в конечный O_2, который поэтому имеет изотопный состав кислорода сульфата, а не воды *).

Механизм анодного образования озона до недавнего времени был мало изучен. Кроме упомянутых работ [7] можно сослаться на исследование Бринера [12], предположившего без достаточных обоснований схему окисления анодного кислорода атомным кислородом:

$$O + O \rightarrow O_2; \quad O + O_2 \rightarrow O_3.$$

Мы вели электролиз легкой H_2SO_4 в тяжелокислородной воде H_2O^{18} при анодной плотности тока 1,0—1,5 А/см^2 и объемной 0,1—0,2 А/см^3 при 20° и разности напряжений на электродах 11 V. Образующийся озон вымораживался, освобождался откачкой от кислорода и разлагался нагреванием до 150° для масс-спектрометрического изотопного анализа. При опытах с 4,5—6,8 н. H_2SO_4 ячейка с 40—60 см^3 давала в час около 1 л O_2 и 2—6 мг O_3. Дальнейшие экспериментальные подробности изложены в нашей статье, написанной в сотрудничестве с А. П. Потемской [13].

Результаты нескольких типичных опытов представлены в таблице. Из опытов 1—3 видно, что в анодный O_2 входит некоторое количество кислорода из серной кислоты, доля которого возрастает с увеличением концентрации кислоты. Этот легкий кислород, как ясно из предыдущего, происходит от разложения образующегося персульфата. В одновременно образующемся озоне содержание O^{18} — промежуточное между его содержанием в воде и в анодном O_2, причем удовлетворительно соблюдается стехиометрическое уравнение

$$H_2O + O_2 = O_3 + 2H^+ + 2e. \qquad (8)$$

Такой же результат дал электролиз насыщенных растворов $KHSO_4$. Для более точной его проверки мы увеличили различие в изотопном составе воды и анодного O_2 добавлением в электролит легких мононадсерной кислоты (опыты 4 и 5), или перекиси водорода (опыты 6 и 7). Как выше было показано, при разряде этих перекисных соединений их кислород является источником анодного O_2. Сравнение двух последних столбцов таблицы показывает, что уравнение (8) точно соблюдается.

Это уравнение, однако, не является описанием истинного механизма образования озона, так как он не есть вторичный продукт реакции между анодным кислородом и водой. Из совокупности всех данных следует, что образование озона есть независимый анодный процесс, идущий одновременно с образованием кислорода и персульфата, вероятно, по электрохимическому уравнению (5), где в образовании поверхностного окисла $PtO[O-O]$ участвует не только вода, согласно (3), но также перекисные соединения, согласно (6) или (7), в случае их присутствия в электролите. Соблюдение уравнения (8) вызвано тем, что те же поверхностные окислы, которые, взаимодействуя с водой, дают озон, служат одновременно источником анодного кислорода по (4).

---

*) Такой же состав имеет кислород от термического разложения персульфата в кислом растворе. В отличие от этого, в щелочных растворах кислород от разложения персульфата происходит из воды [10], [2]. Основываясь на этом, мы предложили простой и точный метод масс-спектрометрического изотопного анализа кислорода в воде [11].

Таблица

Изотопный состав электролита, кислорода и озона

№ опыта	Состав электролита, моль/л	Продолжительность электролиза, час.	Ат. % O^{18} сверх природного			
			в H_2O	в O_2	в O_3	вычисл. O_3 по (1)
1	2,5 М H_2SO_4	1	1,24	1,20	1,18	1,21
		2	1,24	1,18		
2	4,5 М H_2SO_4	1	0,76	0,62	0,69	0,67
		2	0,76	0,63		
3	6,8 М H_2SO_4	2	1,15	0,44	0,65	0,68
		3	1,15	0,54	0,75	0,73
4	5,5 М H_2SO_4+1,8 М H_2SO_5	1,5	1,18	0,25	0,59	0,60
		3,0	1,18	0,42		
5	6,0 М H_2SO_4+1,6 М H_2SO_5	2	1,18	0,50	—	—
		3	1,18	0,41	0,66	0,67
		4	1,18	0,37	0,66	0,64
6	2,5 М H_2SO_4+3,2 М H_2O_2	1	1,00	0,28	0,52	0,52
7	2,6 М H_2SO_4+2 М H_2O_2	0,5	0,80	0,36	0,52	0,51

Описанный механизм электрохимического образования озона, по-видимому, не ограничивается сернокислыми растворами. В недавней работе М. А. Герович и сотрудников [14] было найдено, что при электролизе легкой $HClO_4$ в H_2O^{18}, или тяжелой $HClO_4^{18}$ в легкой воде озон также разбавлен кислородом из перхлората, причем его изотопный состав имеет промежуточные значения между составом кислорода в воде и в анодном O_2. Легко показать, что и в этих опытах соблюдается стехиометрическое уравнение (8).

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук Украинской ССР

Представлена в редакцию 26 декабря 1961 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. БРОДСКИЙ, *Химия изотопов*, 2 изд., Москва, 1957, стр. 369.
2. А. И. БРОДСКИЙ, И. Ф. ФРАНЧУК, В. А. ЛУНЕНОК-БУРМАКИНА, Доклады АН СССР, **115**, 934 (1957).
3. А. Н. ФРУМКИН, Р. И. КАГАНОВИЧ, М. А. ГЕРОВИЧ, Р. Н. ВАСИЛЬЕВ, Доклады АН СССР, **102**, 981 (1955).
4. S. GLASSTONE, A. HICKLING, *Electrolytic Oxydation and Reduction*, London, 1935.
5. И. Ф. ФРАНЧУК, А. И. БРОДСКИЙ, Доклады АН СССР, **118**, 128 (1958).

6. M. Haissinsky, Trans. Faraday Soc. Discuss. **I**, 254 (1947).
7. А. А. Раков, В. И. Веселовский, К. И. Носова, Э. В. Касаткин, Т. И. Борисова, Ж. физич. хим., **32**, 2702 (1958).
8. A. Frumkin, *Compt. rend. 9e Réunion Comité Intern. thermodyn. et cinétique électrochimique.* London, 1959 p. 396.
9. М. А. Герович, Р. И. Каганович, В. А. Верчелесов, Я. Н. Горохов, Доклады АН СССР, **114**, 1049 (1957).
10. I. M. Kolthoff, I. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3055 (1951).
11. А. И. Бродский, И. В. Гольденфельд, И. П. Грагеров, Ж. аналит. хим. (в печати).
12. E. Briner, A. Jalda, Helv. Chim. Acta, **24**, 1328 (1941).
13. В. А. Луненок-Бурмакина, А. П. Потемская, А. И. Бродский, Доклады АН СССР, **137**, 1402 (1961).
14. М. А. Герович, Р. И. Каганович, Ю. А. Мазитов, Я. Н. Горохов, Доклады АН СССР, **137**, 634 (1961).

О ВЛИЯНИИ ПЕРЕНОСА МАССЫ ПРИ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СМЕСИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ, В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНОГО ПАРА

К. КАЛИСТРУ и ЛИВИЯ ИФРИМ

В работе исследовали влияние массопередачи на реакцию между хлористым аммонием, известью и парами воды в интервале температур 18—65°С. Отмечается, что реакция имеет место в области, аналогичной обычной возгонке, в промежуточной области и в области диффузии. Температура и скорость перехода газа через твердую массу не определяют пределы существования областей. Пары воды имеют решительное влияние на строение слоя хлористого кальция.

Практическое значение реакций, протекающих в смеси твердых веществ, побудило многих исследователей к изучению их. М. Е. Позин и А. М. Гинстлинг, критически анализируя теорию Таммана и его школы, впервые отмечают необходимость учитывания макрокинетических факторов при исследовании этих реакций [1]. Они показали, что реакции в смеси твердых веществ могут протекать в кинетической области, в диффузионной области и в области испарения или возгонки. Для каждой области выведено определенное кинетическое уравнение [2], [3] и исследуется его применение экспериментальным путем в каждом отдельном случае [4], [5]. В многочисленных работах отмечается решающая роль газовой фазы в большинстве реакций, протекающих в смеси твердых веществ [6], [7].

В технологии неорганических веществ за последнее время приобретают все большее значение реакции в смеси твердых веществ, в присутствии водяного пара. До настоящего времени в литературе встречаются работы, занимающиеся, главным образом, реакциями термического разложения в присутствии водяного пара [8], а также и минерализаторов, или же в отсутствие последних [9]—[14]. Авторы всех этих работ приходят к выводу, что водяной пар ускоряет реакцию, но объясняют причины этого явления по-разному. Это несомненно обусловлено и тем фактом, что до настоящего времени не были исследованы области протекания этих реакций и действие пара на каждую из этих областей.

Учитывая все возрастающее значение реакций системы твердое тело-пар для промышленности, лаборатория неорганической технологии предприняла систематическое изучение макрокинетики этих реакций. В настоящей работе исследуется с этой точки зрения одна из самых важных для химической технологии реакций, а именно — реакция между хлористым аммонием и известью, при сравнительно низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальное исследование проводили в динамических условиях, в установке, схематически изображенной на рис. 1. Смесь твердых веществ — хлористого аммония и извести (причем все навески содержали практически одинаковые количества смеси) — наносилась на пористую пластинку стеклянного реактора (7). Воздух, очищенный от CO_2 и пыли и высушенный в системе приемников (1, 2, 3), проходит через ротаметр (4) и приемники для насыщения (5, 6). Полученная смесь воздуха и пара проходит через реактор (7) и через поглощающую систему (8, 9). Приемник (6) и реактор (7) находятся в различных термостатах. Аммиак, улавливаемый установкой для абсорбции, дозируется обычным способом.

До проведения каждого опыта определяют при помощи специального кинетического метода количество реакционноспособной окиси кальция. Для устранения влияния качества извести на скорость реакции [15] количество примененной извести вычисляли стехиометрически, по содержанию реакционноспособной окиси кальция.

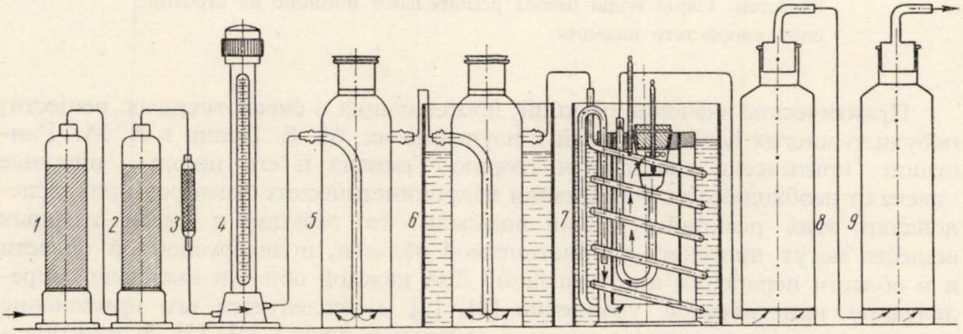


Рис. 1. — Схема опытной установки.

Во всех опытах, за исключением тех, которые проводили с целью исследования влияния размеров зерен, применяли зерна хлористого аммония и извести 0,09—0,15 *мм*.

В литературе не имеется данных о реакции между хлористым аммонием и известью в присутствии водяного пара. В работах, касающихся протекания реакции между хлористым аммонием и известью в виде сухих веществ, отмечается образование при обычной температуре аммиакатов, без указания каких-либо сведений относительно скорости этого процесса и выделения аммиака с заметной скоростью при 180—200° [16].

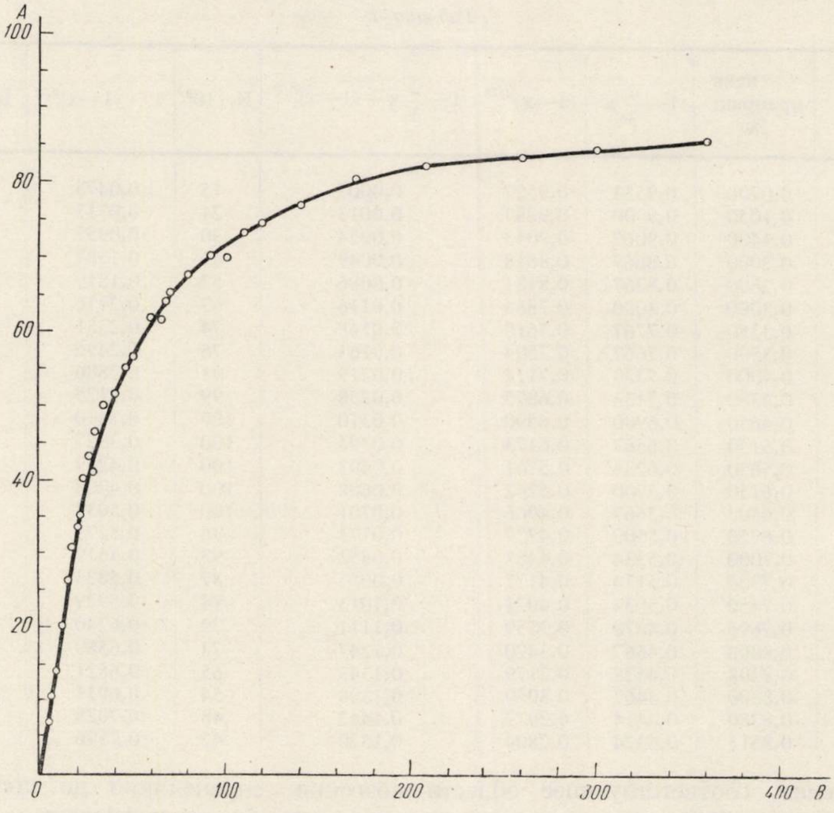


Рис. 2. — Скорость реакции при 25°C. *A* — степень превращения (%); *B* — время (мин.).

В предварительных опытах, поставленных вследствие применения динамических условий и проведенных в установке, изображенной на рис. 1, при различных температурах между 18 и 75°, пропускали сухой и очищенный воздух через предварительно высушенный слой хлористого аммония и извести в течение четырех часов, со скоростью 20 л/ч; при этом не наблюдали какого-либо выделения аммиака. Тождественные результаты были получены при замене окиси кальция гидроокисью. В тех же условиях, но в присутствии водяного пара наблюдалось значительное выделение аммиака.

Макрокинетическое исследование было поставлено в первую очередь с целью установления областей, в которых протекает реакция между хлористым аммонием и известью в присутствии водяного пара. Кинетическая кривая, полученная при 25° при пропускании смеси насыщенного воздуха при той же температуре со скоростью 60 л/ч, изображена на рис. 2.

Установление областей протекания этой реакции во времени проводили, исследуя применение кинетических уравнений, выведенных Гинстлингом [2]. Результаты представлены в таблице 1. Из этих результатов следует, что

Таблица 1

Время мин.	Степень превращ. (x)	$1-\frac{2}{3}x$	$(1-x)^{2/3}$	$1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{2/3}$	$K_1\cdot 10^5$	$1-(1-x)^{2/3}$	$K_2\cdot 10^3$
4	0,0700	0,9533	0,9527	0,0007	15	0,0473	11
6	0,1050	0,9300	0,9287	0,0013	21	0,0713	11
8	0,1400	0,9067	0,9043	0,0024	30	0,0957	11
12	0,2000	0,8667	0,8618	0,0049	41	0,1382	11
15	0,2600	0,8267	0,8181	0,0086	57	0,1819	12
18	0,3000	0,8000	0,7884	0,0116	67	0,2116	11
20	0,3350	0,7767	0,7619	0,0148	74	0,2381	11
21	0,3500	0,7667	0,7504	0,0163	76	0,2496	11
24	0,4000	0,7333	0,7114	0,0219	91	0,2886	12
26	0,4300	0,7133	0,6875	0,0258	99	0,3125	12
30	0,4650	0,6900	0,6590	0,0310	100	0,3410	11
40	0,5150	0,6567	0,6173	0,0394	100	0,3827	9
50	0,5650	0,6234	0,5741	0,0493	100	0,4259	8
60	0,6150	0,5900	0,5292	0,0608	100	0,4708	8
70	0,6500	0,5667	0,4966	0,0701	100	0,5033	7
80	0,6750	0,5500	0,4727	0,0773	96	0,5273	6
92	0,7000	0,5334	0,4481	0,0853	93	0,5519	6
110	0,7300	0,5134	0,4177	0,0957	87	0,5823	5
120	0,7450	0,5034	0,4021	0,1013	84	0,5979	5
140	0,7695	0,4870	0,3759	0,1111	79	0,6240	4
170	0,8000	0,4667	0,3420	0,1247	73	0,6580	4
208	0,8208	0,4528	0,3179	0,1349	65	0,6821	3
260	0,8300	0,4467	0,3069	0,1398	54	0,6931	3
300	0,8380	0,4414	0,2972	0,1442	48	0,7028	2
360	0,8515	0,4324	0,2804	0,1520	42	0,7196	2

уравнение, соответствующее области возгонки, справедливо до степени превращения 40%, а уравнение, соответствующее области диффузии, — степени превращения между 40—70%. При степенях превращения, превышающих 70%, уравнения неприменимы.

Предельной стадией при начале реакции является возгонка хлористого аммония, а при степенях превращения, превышающих 40%, — диффузия хлористого водорода через слой хлористого кальция, образованного над зерном окиси кальция. Можно предположить, что при степенях превращения, превышающих 70%, происходит, наряду с диффузией хлористого водорода, и диффузия аммиака через слой извести, за которой следует образование аммиакатов.

Исследование макрокинетики было продолжено далее в сторону определения влияния температуры и скорости циркуляции газов на пределы существования различных областей.

На рис. 3 изображены кинетические кривые, полученные при 25, 35, 45, 55 и 65°, при скорости пропускания воздуха, насыщенного паром при тех же температурах, равной 60 л/ч. Для каждой температуры вновь проверяли применение уравнений Гинстлинга, причем было установлено, что при любой температуре реакция протекает до степени превращения 40% в области возгонки, а между 40—70% — в области диффузии. Уравнения не применяются при степенях превращения, превышающих 70%.

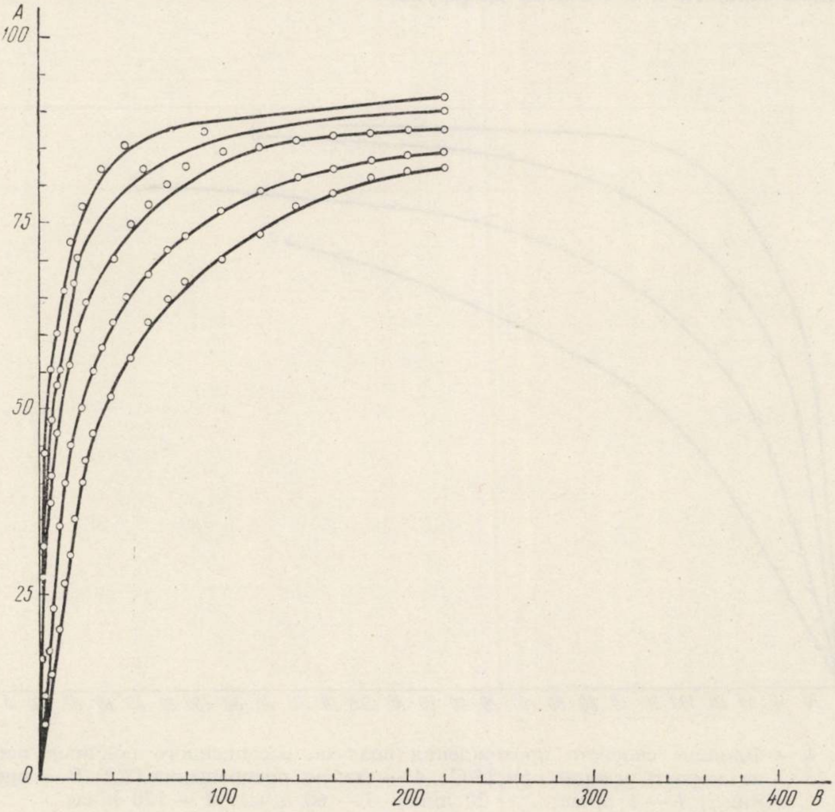


Рис. 3. — Влияние температуры на скорость реакции. *A* — степень превращения (%); *B* — время (мин.). *1* — 25°C; *2* — 35°C; *3* — 45°C; *4* — 55°C; *5* — 65°C.

Одновременно, основываясь на данных, представленных на рис. 3, с применением метода горизонтальных сечений, был начерчен ряд графиков $\lg k - \frac{1}{T}$ для степени превращения 0—40% и 40—70%. Независимо от степени превращения были получены прямые, без поломок. Значение энергии активации, соответствующей протеканию реакции до степени превращения 40%, равно 11000 кал/моль, а в интервале, соответствующем степени превращения 40—70%, оно равно 9300 кал/моль.

Оба метода, примененные для установления областей протекания реакции, а именно исследование влияния температуры и проверка применения уравнений Гинстлинга, привели к одним и тем же результатам. Реакция между хлористым аммонием и известью в присутствии водяного пара протекает до степени превращения 70% в области возгонки, в соответствующей промежуточной области и в области диффузии.

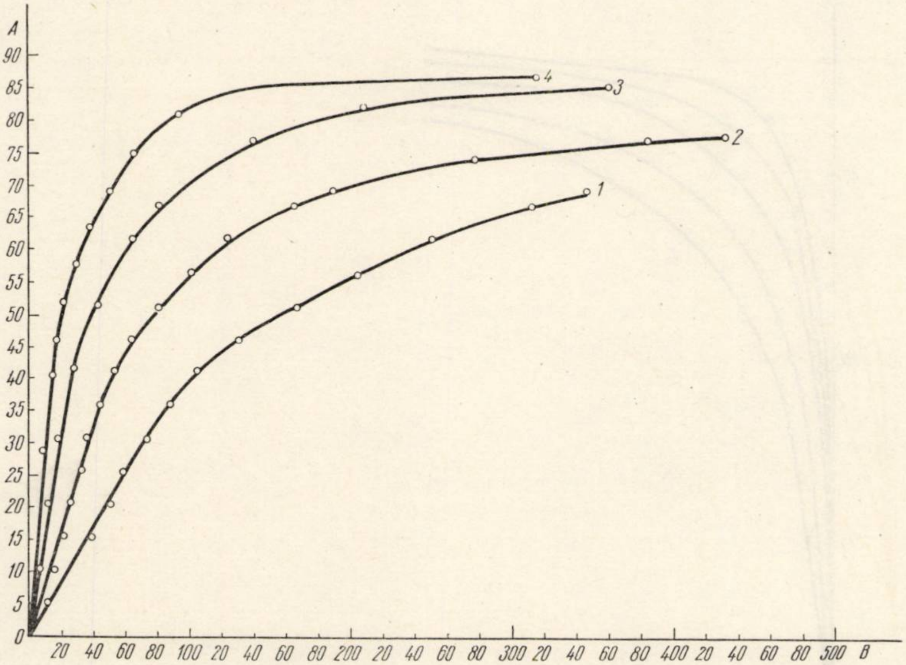


Рис. 4. — Влияние скорости прохождения воздуха, насыщенного водяным паром при 25°С, на скорость реакции при 25°С. *A* — степень превращения (%); *B* — время (мин.); *1* — 5 л/час; *2* — 20 л/час; *3* — 60 л/час; *4* — 120 л/час.

Энергия активации при степени превращения 80% менее 9000 кал/моль и подтверждает существование качественных изменений при протекании процесса диффузии.

Рост температуры в исследованном интервале обусловливает рост скорости реакции в каждой области, без изменения пределов существования областей.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния скорости прохождения смеси воздуха и водяного пара через реактор изображены на рис. 4. При проверке применения уравнений Гинстлинга было обнаружено существование тех же областей, а также было констатировано, что рост скорости прохождения смеси воздуха и водяного пара обусловливает рост скорости реакции в равной степени для каждой области. Переход из области возгонки в область диффузии происходит независимо от скорости прохождения при степени превращения 40%.

Из исследования влияния температуры и скорости прохождения смеси воздуха и водяного пара следует, что в исследованных условиях реакция совсем не протекает в кинетической области.

На рис. 5 представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании влияния количества водяного пара из смеси на скорость протекания реакции. Видно, что уменьшение количества водяного пара обусловливает падение скорости реакции. Область применения соответствующих уравнений Гинстлинга сужается при уменьшении количества водяного пара.

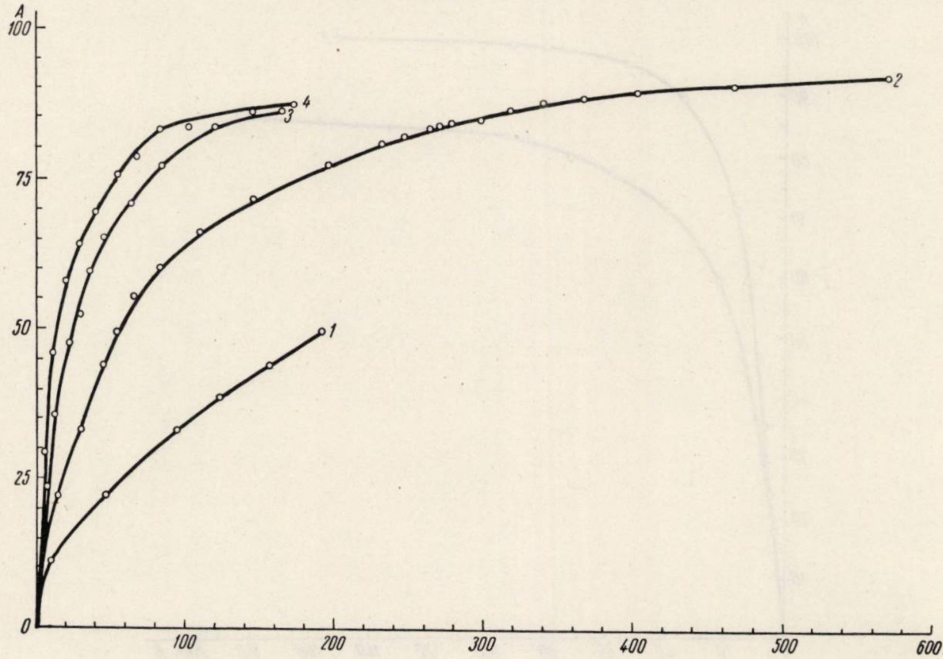


Рис. 5. — Влияние количества паров воды на скорость реакции при 45°C. *A* — степень превращения (%); *B* — время (мин.). Воздух, насыщенный парами воды, подают при *1* — 18°C; *2* — 25°C; *3* — 35°C; *4* — 45°C.

Это указывает на то, что в присутствии убывающих количеств водяного пара, при протекании реакции приобретает все большее значение этап образования аммиакатов. В отсутствие водяного пара реакция протекает с малой скоростью, только с образованием аммиакатов.

На основании этих результатов можно думать, что водяной пар, благоприятствуя процессу образования гидратов, действует одновременно на увеличение скорости возгонки и гидролиза хлористого аммония и на диффузию хлористого водорода через зерно хлористого кальция и извести.

Далее, на основании этого механизма можно предположить, что факторы, действующие исключительно на скорость диффузии хлористого водорода через зерно, будут обусловливать расширение области применения уравнения Гинстлинга в области диффузии, то есть уменьшение конечной области, касающейся образования аммиакатов. В этом смысле исследовалось влияние роста количества окиси кальция в исходной твердой смеси. Полученные результаты изображены на рис. 6. При исследовании применения уравнений Гинстлинга было установлено, что область диффузии действительно расширяется. Протекание реакции в области диффузии, подчиняющейся уравнению

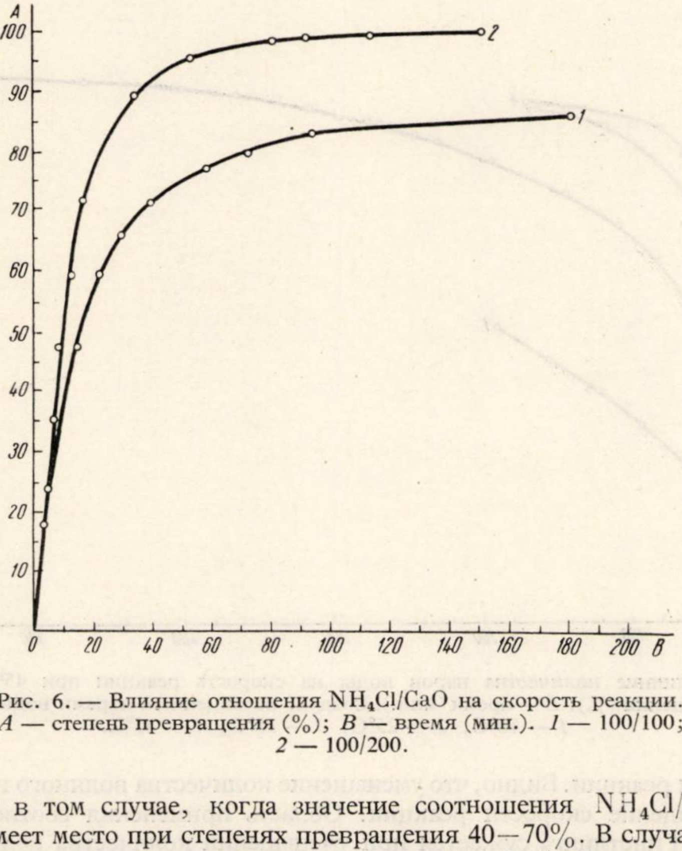


Рис. 6. — Влияние отношения NH_4Cl/CaO на скорость реакции. *A* — степень превращения (%); *B* — время (мин.). *1* — 100/100; *2* — 100/200.

Гинстлинга в том случае, когда значение соотношения NH_4Cl/CaO равно единице, имеет место при степенях превращения 40—70%. В случае значения 0,5 это происходит при степенях превращения 40—90%. В последнем случае удаление аммиака из системы происходит практически полностью.

ВЫВОДЫ

1. В рамках исследования областей протекания реакций в смеси твердых веществ в присутствии водяного пара изучалась реакция между хлористым аммонием и известью. Опыты были проведены в интервале температур, в котором не происходит выделения аммиака из смеси сухих реагентов.

2. Реакция между хлористым аммонием и известью, в температурном интервале 20—65° происходит в присутствии водяного пара. Она протекает в области возгонки, в промежуточной области и в области диффузии.

3. Температура и скорость прохождения газовой смеси через реактор не влияют на пределы существования указанных областей. Не установлено существования кинетической области. Все процессы, характеризующие предельные стадии, являются по существу процессами переноса массы и, следовательно, при выполнении этой реакции в промышленных условиях решающую роль будут играть гидродинамические факторы. Необходимо применять реактор с кипящим слоем.

4. Водяной пар, благоприятствуя образованию гидратов, действует одновременно на рост скорости возгонки и гидролиза хлористого аммония, а также на рост скорости диффузии хлористого водорода через зерно извести. Решающую роль в реакции играет газовая фаза.

Факторы, благоприятствующие только скорости диффузии хлористого водорода, позволяют практически полное удаление аммиака из системы.

Ясский политехнический институт
Химический факультет
Лаборатория технологии неорганических веществ

Представлена в редакцию 14 ноября 1961 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, ЖПХ, **1**, 36 (1951).
2. А. М. Гинстлинг,, ЖПХ, **7**, 718 (1952).
3. А. М. Гинстлинг, Б. И. Браунштейн, ЖПХ, **12**, 1249 (1960).
4. А. М. Гинстлинг, Т. П. Фрадкина, ЖПХ, **11**, 1134 (1952).
5. М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, ЖПХ, **23**, 11 (1950); **12**, 1245 (1950); **2**, 134 (1951).
6. А. М. Гинстлинг, ЖПХ, **3**, 277 (1952); **5**, 499 (1952).
7. М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, В. В. Печковский, ЖПХ, **3**, 273 (1954); **4**, 376 (1954).
8. А. Б. Сучков, Б. А. Борок, З. И. Морозова, ЖПХ, **6**, 1382 (1959).
9. — ЖПХ, **7**, 1616 (1959).
10. К. И. Селезнева, ЖПХ, **8**, 1688 (1960).
11. М. В. Ионин, В. Г. Никитина, ЖПХ, **12**, 2651 (1960).
12. E. Briner, N. Gagnaux, Helv. Chim. Acta, **31**, 556 (1948).
13. E. Briner, G. Pamm, H. Paillard, Helv. Chim. Acta, **32**, 635 (1949); **31**, 2220 (1948).
14. В. П. Рождественский, С. С. Криволанов, ЖПХ, **12**, 2622 (1960).
15. C. Calistru, C. Leonte, Bul. Inst. Polit., Iași, *VI (X)*, 107 (1960).
16. M. Isambert, C. R. Acad. Sci. Paris, **100**, 857 (1885).

CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE PAR L'HYDROGÈNE

NOTE I

PAR

D. CISMARU et M. VASS

Les auteurs ont étudié la réduction par l'hydrogène du MnO_2 en granules de $r = 0{,}032$ mm, à des températures allant de 350–490°C jusqu'au stade de Mn_3O_4.

Ils ont trouvé que la cinétique de la réduction peut être exprimée par l'équation $kt = 1 - (1-z)^{1/3}$, où k est la constante de la vitesse de réaction, et z désigne la fraction du MnO_2 réduite.

Ils proposent le mécanisme suivant de la réduction:

$$_3MnO_2 \rightleftarrows 3Mn.4O + 2\,O\,\square'' + 4\,\ominus$$

$$_2H_2 + 3Mn.4O + 2\,O\,\square'' + 4\,\ominus \rightleftarrows {}_2H_2O + Mn_3O_4.$$

L'énergie d'activation de la réduction par le H_2 du MnO_2 au Mn_3O_4 a été déterminée à 22 627 cal/mol.

La cinétique de la réduction par l'hydrogène des oxydes de manganèse acquiert une grande importance due à ce que le processus est d'autant plus compliqué que la valence du manganèse dans l'oxyde traité est plus grande.

Au cas où l'on part du MnO_2, la réaction peut conduire aux produits Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO et la cinétique de la réaction de réduction sera déterminée par le type des défauts du réseau de l'oxyde, ainsi que par sa compacité.

Dans la littérature de spécialité, on ne trouve pas beaucoup de travaux concernant la cinétique de la réduction de ces oxydes. Rappelons toutefois les travaux exécutés par E. P. Tatievskaïa et V. K. Antonov [1]; il y a bien quelques autres travaux [2]–[5], mais dont le principal objet n'est pas la cinétique de la réaction de réduction.

Dans ce premier travail, nous nous sommes proposé de suivre la cinétique de la réduction par le H_2 du MnO_2 jusqu'à l'étape Mn_3O_4. Pour la réduction par le H_2 à la pression de 1 atm., nous avons choisi la température de 350–500°C.

L'influence de certains facteurs, tels que l'état cristallographique, la granulométrie de l'oxyde, la porosité, la vitesse de renouvellement du gaz réducteur, etc. n'a pas été étudiée d'une façon spéciale, vu qu'elle a été beaucoup étudiée par d'autres auteurs lors de la réduction d'autres oxydes.

Nous n'avons pas étudié non plus l'action d'activation ou de ralentissement du processus de réduction due à l'addition de certains oxydes étrangers.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons employé le MnO_2 pulvérulent p.a. provenant de l'Union Chimique Belge, S.A.

La technique expérimentale que nous avons adoptée, est la même que dans le cas de l'étude cinétique de la réduction de l'oxyde de plomb par l'hydrogène [6].

La poudre de MnO_2 a été passée au crible, de façon à ne retenir que la fraction de $r = 0{,}032$ mm.

Nous avons utilisé de l'hydrogène industriel purifié en le faisant passer d'abord à travers un tube contenant de la hopcalite, du gel de silice, de la chaux sodée, de l'asbeste palladé, chauffé à 375°C, ensuite par du $CaCl_2$, du H_2SO_4 conc. et du P_2O_5. La réduction était contrôlée gravimétriquement au moyen d'une balance à fil de quartz, sensible à 2×10^{-5} g. Le dispositif utilisé a été décrit dans un travail antérieur [7] sur l'oxydation du magnésium aux températures élevées.

L'échantillon de MnO_2 était introduit dans une capsule de quartz suspendue au fil de la balance par un fil de quartz. Le poids de l'échantillon était d'environ 0,03 g. La température du four était maintenue constante à $\pm$ 2°C près, au moyen d'un courant électrique d'intensité constante. La température était mesurée par un thermocouple Pt-PtRh placé dans le tube à réaction, au voisinage de la capsule à MnO_2.

Le débit de l'hydrogène passant à travers l'appareil était d'environ 4,5 l/h. Cette valeur a été déterminée par des essais, de manière que la vitesse de réduction soit maximum.

RÉSULTATS

Les résultats obtenus sont indiqués dans les courbes de la figure 1.

Les courbes de cette figure représentent les pertes en poids du MnO_2 dues à la réduction par l'hydrogène entre les températures allant de 350–490°C.

Malgré tous les soins apportés afin d'assurer une bonne homogénéité aux échantillons, les résultats obtenus à la même température accusent, en ce qui concerne la constante de la vitesse de réaction, des écarts allant jusqu'à 10% de la valeur moyenne.

Ainsi que le montre la figure 1, les courbes des pertes de poids du MnO_2 dues à la réduction par l'hydrogène, prennent, dès le début, une allure parabolique.

★

Nous avons indiqué, au début de ce travail, que la réduction du MnO_2 par l'hydrogène peut, ainsi qu'il résulte des données thermodynamiques, produire les substances: Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO.

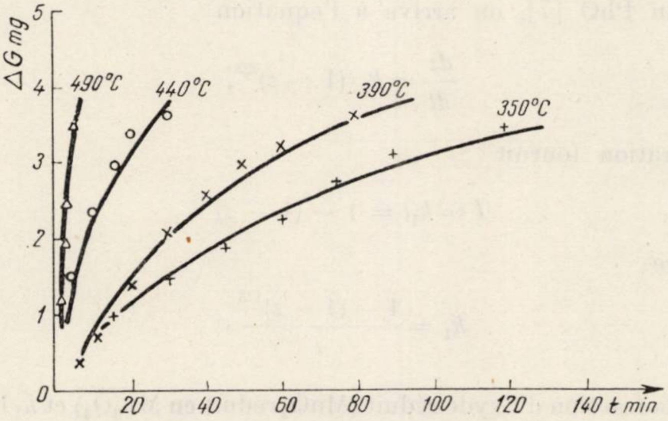


Fig. 1

Le degré de la réduction dépendra de la température à laquelle se produit la réaction. Quant au mécanisme de cette réaction, elle subira l'influence du rapport des volumes des substances initiales ainsi que des substances engendrées par la réaction.

Les volumes moléculaires des 4 oxydes de manganèse sont les suivants [8]:

$$VM_{MnO_2\,(\gamma)\,(\text{routile})} = 16{,}6/17{,}2\ \text{cm}^3;\ VM_{Mn_2O_3\,(\alpha)\,(\text{cubique } D_5a)} = 35\ \text{cm}^3;$$
$$VM_{Mn_3O_4\,(\alpha)\,(\text{tétragonal})} = 47{,}3\ \text{cm}^3;\ VM_{MnO\,(\text{cubique})} = 13{,}15\ \text{cm}^3.$$

Les rapports des volumes moléculaires considérés du point de vue stœchiométrique dans les cas où un oxyde supérieur est réduit en oxydes inférieurs, ont tous, lors du passage du MnO_2 en Mn_2O_3, Mn_3O_4 et MnO, des valeurs presque égales à l'unité, sauf dans le cas où tous les oxydes passent en MnO, lorsque le rapport est supérieur à l'unité. Ceci nous mène à la conclusion que la réduction peut avoir lieu sans changement de volume ou avec un tout petit changement de volume jusqu'au stade du MnO, lorsque la réduction se produit avec la diminution du volume moléculaire du produit.

En outre, il faudra tenir compte également de la structure cristallographique des substances initiales et finales. Les formes cristallographiques, stables aux températures de 300—500°C, des oxydes de manganèse appartiennent toutes au système cubique, à l'exception du Mn_3O_4 qui est de forme tétragonale [8]. Toutes ces considérations nous conduisent à la conclusion que, dans la réaction de réduction, il faudrait, peut-être, tenir compte aussi du phénomène de diffusion.

En admettant que la forme des granules est très voisine de la forme sphérique, on déduit qu'au début, à la surface des sphères, a lieu la formation des germes. Cette période est pratiquement inobservable parce que, aux températures où nous avons travaillé, on n'observe qu'un accroissement lent de la vitesse de réduction. Après la réunion des volumes de ces germes, la réaction commence à se propager à l'intérieur du granule.

En suivant le même raisonnement que dans notre travail sur la réduction par le H_2 du PbO [7], on arrive à l'équation

$$\frac{dz}{dt} = k_1 \, (1 - z)^{2/3}, \tag{1}$$

dont l'intégration fournit

$$I = k_1 t = 1 - (1 - z)^{1/3} \tag{2}$$

d'où l'on tire

$$k_1 = \frac{1 - (1 - z)^{1/3}}{t}, \tag{3}$$

où z désigne la fraction d'oxyde réduit (MnO_2 réduit en Mn_3O_4) et k_1 la constante de la vitesse de réaction.

Cette équation est valable au moins dans la période suivant immédiatement la réunion des surfaces des germes de réduction sur le grain d'oxyde.

On pourra l'appliquer jusqu'à la fin de la réaction, pourvu que le produit de la réduction soit poreux et qu'il permette le contact entre le gaz réducteur et l'oxyde initial.

Si, au contraire, le contact entre l'oxyde initial et le gaz réducteur exige la pénétration par diffusion des gaz à travers le nouveau produit formé, il faudra tenir compte également de ce processus.

L'équation (1) n'étant plus valable dans ce cas, il faudra appliquer une équation de la forme

$$\frac{dz}{dt} = k \cdot \frac{(1 - z)^{1/3}}{1 - (1 - z)^{1/3}} \tag{4}$$

d'où l'on obtient en intégrant

$$I = kt = 1 - (1 - z)^{2/3} - \frac{2}{3} z\,. \tag{5}$$

Le processus de réduction est bien représenté par cette équation surtout lorsque la vitesse de réaction est déterminée par la diffusion. Elle a été établie et appliquée par D. Cismaru [9] et par d'autres auteurs [10]—[12] surtout à la cinétique des réactions solide-solide.

Dans les deux cas, lorsque les valeurs de z sont très petites ($z \ll 1$), on peut appliquer l'équation

$$k\,t = z \tag{6}$$

ou

$$k = \frac{z}{t}\,. \tag{7}$$

Nous avons tâché d'établir laquelle de ces équations s'applique mieux dans le cas de la réduction par le H_2 du MnO_2 aux températures allant de 300—500°C.

C'est l'équation (2) qui représente le mieux la cinétique de la réaction, dont l'expression chimique est

$$a)\ {}_3MnO_2 + {}_2H_2 \rightarrow Mn_3O_4 + {}_2H_2O.$$

La réaction intéressant notre étude s'arrête ici, bien que lorsque cette phase soit terminée, on observe le passage au stade suivant

$$b)\ Mn_3O_4 + H_2 \rightarrow {}_3MnO + H_2O.$$

Dans les tableaux 1—5 et dans la figure 2, on trouve les résultats de l'application de l'équation (2) pour la réduction du MnO_2 par le H_2. L'équation (5) n'a pas trouvé d'application et l'équation (6) non plus à cause des valeurs de z qui sont trop élevées.

Tableau 1

$MnO_2 = 0{,}0300$ g $\theta = 350°C$

t min	ΔG mg	$z = \frac{\Delta G}{\Delta Gf}$	$1-(1-z)^{1/3}$	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$ moyen
15	0,998	0,271	0,100	6,66	
30	1,493	0,405	0,158	5,26	
45	1,847	0,501	0,207	4,60	
60	2,245	0,609	0,268	4,46	5,03
75	2,739	0,744	0,369	4,92	
90	3,110	0,844	0,461	5,12	
120	3,377	0,917	0,564	4,70	

Tableau 2

$MnO_2 = 0{,}0300$ g $\theta = 390°C$

t min	ΔG mg	$z = \frac{\Delta G}{\Delta Gf}$	$1-(1-z)^{1/3}$	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$ moyen
5	0,391	0,106	0,038	7,60	
10	0,669	0,181	0,064	6,40	
15	0,978	0,265	0,097	6,46	
20	1,452	0,394	0,154	7,70	7,95
30	2,111	0,573	0,248	8,27	
40	2,646	0,718	0,345	8,62	
50	3,007	0,816	0,432	8,64	
60	3,274	0,889	0,520	8,66	
80	3,614	0,981	0,733	9,16	
100	3,769	—	—	—	
120	3,820	—		—	

Tableau 3

$MnO_2 = 0{,}0300$ g $\theta = 440°C$

t min	ΔG mg	$z = \dfrac{\Delta G}{\Delta Gf}$	$1 - (1 - z)^{1/3}$	$k \cdot 10^2$	$k \cdot 10^2$ moyen
5	1,513	0,411	0,162	3,24	
10	2,337	0,634	0,285	2,85	
16	2,992	0,812	0,451	2,81	2,95
20	3,439	0,934	0,596	2,98	
30	3,676	0,998	0,874	2,91	

Tableau 4

$MnO_2 = 0{,}0300$ g $\theta = 490°C$

t min	ΔG mg	$z = \dfrac{\Delta G}{\Delta Gf}$	$1 - (1 - z)^{1/3}$	$k \cdot 10$	$k \cdot 10$ moyen
1	1,194	0,324	0,123	1,23	
2	1,915	0,520	0,218	1,09	
3	2,574	0,699	0,325	1,08	1,17
4	3,110	0,844	0,461	1,13	
5	3,552	0,956	0,673	1,34	
10	3,779	—	—	—	

Tableau 5

Valeurs de k pour diverses expériences

N_2 exp.	350°	390°	440°	490°
	$k \cdot 10^3$ moyen	$k \cdot 10^3$ moyen	$k \cdot 10^2$ moyen	$k \cdot 10$ moyen
1	5,46	7,27	3,03	1,39
2	5,28	7,78	2,95	1,17
3	5,03	7,95	3,30	0,82
4	5,37	6,30	3,40	0,87
5	5,24	—	—	1,47
K_M	5,27	7,32	3,17	1,14

Les tableaux, aussi bien que la figure 2, montrent que l'équation (2) s'applique très bien et que les résultats concordent très bien, surtout aux températures de 350–490°C.

Le mécanisme de la réduction peut être expliqué par le schéma suivant:

$$c)\quad {}_3MnO_2 \rightleftarrows 3Mn.4O + 2\,O\,\square'' + 4\ominus,$$

$$d)\quad {}_2H_2 + 3Mn.4O + 2\,O\,\square'' + 4\ominus \rightleftarrows {}_2H_2O + Mn_3O_4.$$

Aux températures élevées, une partie de l'oxygène fourni par la réaction du MnO_2 s'échappe à la surface en créant des trous d'oxygène $O\,\square''$.

Le réseau resterait donc assez pauvre en oxygène et, n'étant plus assez stable, passerait du MnO_2 pauvre en oxygène, en Mn_2O_3 ou en Mn_3O_4.

★

Les constantes de vitesse obtenues ont été utilisées afin de déterminer l'énergie d'activation de la réduction, en appliquant l'équation d'Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

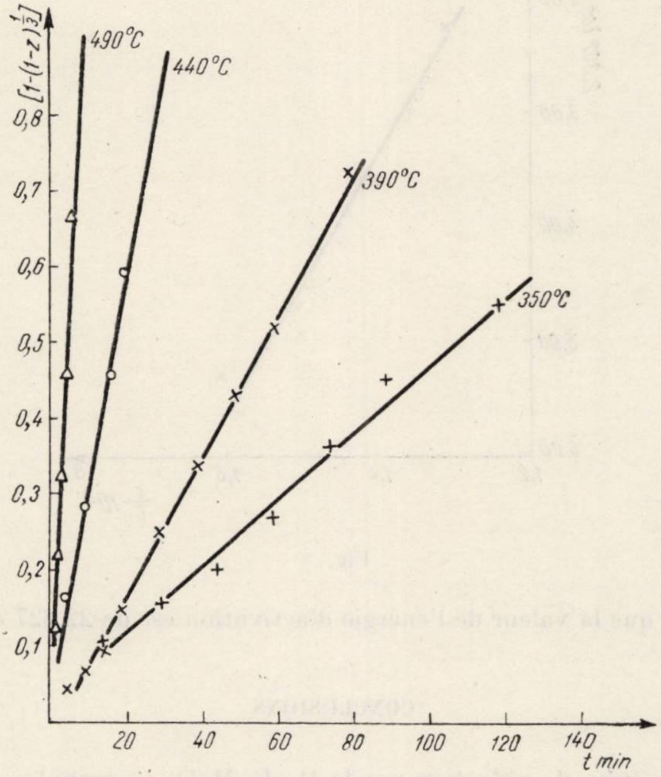


Fig. 2

Le tableau 6 fournit les données nécessaires au calcul de l'énergie d'activation E.

Tableau 6

Temp. °C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	2,302 log k	E cal/mol
350	1,605	$\bar{6}$,754	22 627
390	1,510	$\bar{5}$,083	
440	1,405	$\bar{4}$,550	
490	1,310	$\bar{3}$,827	

Les résultats sont de plus représentés dans la figure 3 (en coordonnées $\log\ k;\ \frac{1}{T}$).

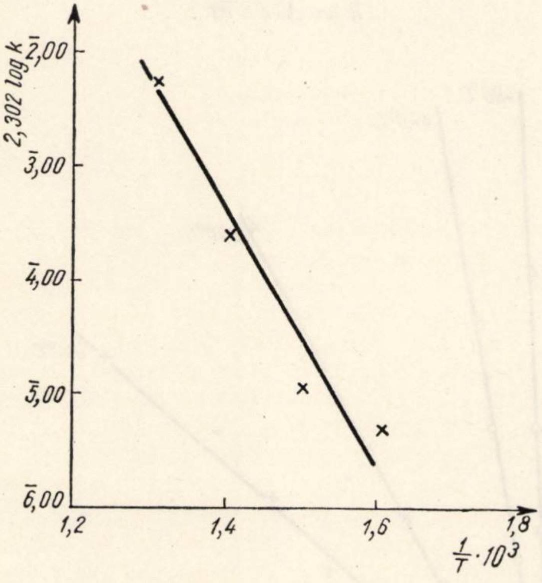


Fig. 3

On voit que la valeur de l'énergie d'activation est de 22 627 cal/mol.

CONCLUSIONS

1. La réaction de réduction par le H_2 du MnO_2 en granules, aux températures de 350—490°C, suit un processus cinétique représenté par l'équation

$$kt = 1 - (1 - z)^{1/3}$$

où z désigne la fraction du MnO_2 réduit, k la constante de la vitesse de réaction et t le temps.

2. Nous n'avons pas constaté l'existence, entre ces températures, d'une période d'induction.

3. Le mécanisme de la réduction du MnO_2 n'a été suivi que jusqu'au stade Mn_3O_4 et peut être représenté par le schéma suivant:

$${}_3\mathrm{MnO_2} \rightleftarrows 3\mathrm{Mn.4O} + 2\,\mathrm{O}\square'' + 4\ominus,$$

$${}_2\mathrm{H_2} + 3\mathrm{Mn.4O} + 2\,\mathrm{O}\square'' + 4\ominus \rightleftarrows {}_2\mathrm{H_2O} + \mathrm{Mn_3O_4}.$$

4. L'énergie d'activation de la réaction de réduction par le H_2 du MnO_2 à Mn_3O_4 a été trouvée égale à 22 627 cal/mol.

Section de chimie physique,
Laboratoire de cinétique chimique et de catalyse,
Centre de recherches chimiques
de l'Académie de la R.P.R.,
Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 8 décembre 1961.

BIBLIOGRAPHIE

1. Е. П. Татиевская, В. К. Антонов, Докл. Акад. Наук СССР, **68**, 561 (1949).
2. J. M. Dunoyer, C. R. Acad. Sci. Paris, **208**, 1018 (1939).
3. N. Kolarov, Comptes rendus Acad. Bulg. Sci. Math., **2**, 45 (1949).
4. G. Gallo, M. Del Guerra, Ann. Chim. (Rome), **41**, 51 (1931).
5. В. А. Комаров, Докл. Акад. Наук СССР, **87**, 621 (1952).
6. D. Cismaru, M. Vass, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **4**, 125 (1961).
7. I. G. Murgulescu, D. Cismaru, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, 177 (1958).
8. O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*. Butterworths Scientific Publication, London, 1953, p. 9.
9. D. Cismaru, Studii şi cercetări fizică, Acad. R.P.R., **4**, 435 (1955).
10. K. L. Mampel, Z. Physik. Chem., **187**, 43, 225 (1940).
11. K. Fischbeck, N. K. Schneidt, Z. für Elektrochem., **36**, 649 (1952).
12. А. М. Гистлинг, К. И. Браунштейн, Ж. прикл. хим., **23**, 1248 (1950).

LES PÉTROLES BRUTS ROUMAINS DANS LA CLASSIFICATION « CARPATICA »

PAR

C. CREANGĂ, F. DUMITRESCU, V. NEGRESCU, V. CARAIANI,
P. NEACŞU et S. RĂDULESCU

Dans un travail antérieur, C. Creangă a proposé une méthode de classification chimique des pétroles bruts. Cette fois nous présentons, par application de cette méthode, les résultats de la classification des pétroles extraits des principaux gisements de Roumanie. On a donc classifié un nombre important de pétroles caractéristiques pour ces gisements. Les résultats en sont exposés par zones géographiques et par rapport aux formations géologiques productives ; ils désignent les classes et les groupes dont font partie les pétroles considérés. Cette classification, qui caractérise les produits par leurs propriétés chimiques essentielles, donne une image générale de la nature chimique des pétroles bruts roumains.

INTRODUCTION

Les recherches chimiques effectuées sur le pétrole des gisements roumains, poursuivies ces derniers temps par nous, ont fourni de nombreuses données susceptibles d'offrir une vue d'ensemble au sujet de la nature chimique de ces produits. Dans ce but, C. Creangă [1] a proposé une nouvelle classification chimique des pétroles bruts, dénommée classification « Carpatica », qui range les pétroles bruts d'après la composition du « fonds d'hydrocarbures » et selon leurs propriétés d'intérêt pratique.

La méthode proposée caractérise le « fonds d'hydrocarbures » par les « indices structuraux », C_P, C_N, C_A, qui donnent la répartition du carbone entre les éléments structuraux : paraffiniques, naphténiques et aromatiques. Les valeurs des indices ont permis de délimiter sept classes de pétroles bruts, désignées par un, deux ou trois des caractères: paraffinique, naphténique et aromatique, dans la mesure de leur teneur dans la composition.

Pour les caractéristiques qualitatives du pétrole brut, la classification « Carpatica » utilise des « indices de qualité » qui sont: % de cire, *c*; % de résines + asphaltènes, *r*; % de soufre, *s*; % distillé jusqu'à 200°C, *d*. Les valeurs des trois premiers indices donnent les caractères suivants: non cireux, NC; cireux, C; légèrement résineux, LR; résineux, R; asphaltique, A; non sulfureux, NS; et sulfureux, S, caractères qui permettent d'encadrer les pétroles bruts en groupes — sous-divisions de classes — désignés par trois de ces caractères.

Dans cette note, nous présenterons la classification des pétroles bruts — provenant des principales zones pétrolifères de la Roumanie — selon la nouvelle méthode, en utilisant des données analytiques obtenues dans des travaux antérieurs [2] — [6].

La classification comprend les pétroles des zones pétrolifères suivantes: Olténie, Munténie occidentale, zone des plis diapyres de la Munténie centrale, avec ses trois sous-divisions — diapyres déversés, diapyres accentués, diapyres atténués —, et la zone de Moldavie. Les pétroles bruts classifiés, au nombre de 141, sont représentatifs pour les formations géologiques des principales structures pétrolifères des zones susmentionnées, les échantillons ayant été recueillis spécialement dans ce but.

Le tableau 1 comprend les données de la classification des pétroles bruts mentionnés, groupés par zones pétrolifères, formations géologiques et chantiers, données concernant l'identité des échantillons, les «indices structuraux» les « indices de qualité » et la répartition des pétroles en classes et groupes. Les symboles utilisés dans le tableau 1 ont la signification indiquée ci-dessus

Tableau 1

CLASSIFICATION DES PÉTROLES

Identité des pétroles			Indices structuraux			Indices de qualité				Classe *)	Groupe **)
No de contrôle	Formation géologique	Chantier, numéro de l'échantillon	C_P	C_N	C_A	*c*	*r*	*s*	*d*		
		Pétroles d'Olténie									
1	Sarmatien	Bîlteni 1	62	27	11	9	7	0,18	33	P.N.A.	C.LR.NS.
2		Bîlteni 2	64	27	9	10	7	0,18	33	P.N.	C.LR.NS.
3		Ţicleni 1	56	34	10	1	11	0,26	23	P.N.	NC.R.NS.
4		Ţicleni 2	56	35	9	1	14	0,23	21	P.N.	NC.R.NS.
5	Helvétien	Bîlteni 3	61	30	9	8	12	0,19	21	P.N.	C.R.NS.
6		Bîlteni 4	61	28	11	8	12	0,19	20	P.N.A.	C.R.NS.
7		Ţicleni 3	62	30	8	8	8	0,20	24	P.N.	C.LR.NS.
8		Ţicleni 4	64	29	7	7	8	0,21	26	P.N.	C.LR.NS.

*) P: paraffiniques; P. N.: paraffino-naphténiques; P.N.A.: paraffino-naphténo-aromatiques; N.A.: naphténo-aromatiques.

**) C.LR.NS.: cireux-légèrement résineux-non sulfureux; C.R.NS.: cireux-résineux-non sulfureux; NC.LR.NS.: non cireux-légèrement résineux-non sulfureux; NC.R.NS.: non cireux-résineux-non sulfureux.

Tableau 1 (suite)

Identité des pétroles			Indices structuraux			Indices de qualité				Classe *)	Groupe **)
No de contrôle	Formation géologique	Chantier, numéro de l'échantillon	C_P	C_N	C_A	*c*	*r*	*s*	*d*		
9	Helvétien	Ţicleni 5	66	27	7	8	8	0,18	27	P.N.	C.LR.NS.
10		Băbeni 1	54	37	9	1	9	0,22	21	P.N.	NC.LR.NS.
11		Băbeni 2	54	36	10	0,5	11	0,24	19	P.N.	NC.R.NS.
12		Băbeni 3	53	38	9	3	7	0,21	14	P.N.	C.LR.NS.
13		Băbeni 4	57	33	10	3	5	0,22	35	P.N.	C.LR.NS.
14	Jurassique	Olténie du Sud 1	74	17	9	4	5	0,08	55	P.	C.LR.NS.
15		Olténie du Sud 2	67	24	9	8	8	0,14	28	P.N.	C.LR.NS.
16		Olténie du Sud 3	68	22	10	7	5	0,13	33	P.N.	C.LR.NS.
17		Olténie du Sud 4	68	22	10	5	6	0,15	33	P.N.	C.LR.NS.
Pétroles de la Munténie occidentale											
18	Méotien	Moşoaia 1	49	34	17	—	18	0,37	24	N.A.	NC.R.NS.
19		Bogaţi 1	48	35	17	—	16	0,32	24	N.A.	NC.R.NS.
20		Bogaţi 2	48	35	17	—	16	0,32	24	N.A.	NC.R.NS.
21		Leordeni	52	34	14	1	19	0,36	21	P.N.A.	NC.R.NS.
22		Glimbocel 1	50	37	13	3	14	0,28	22	P.N.A.	C.R.NS.
23		Glimbocel 2	50	34	16	3	14	0,28	22	P.N.A.	C.R.NS.
24		Cobia 1	68	25	7	12	10	0,15	22	P.N.	C.R.NS.
25		Cobia 2	69	24	7	12	11	0,15	22	P.N.	C.R.NS.
26	Sarmatien	Cobia 3	64	25	11	3	9	0,23	27	P.N.A.	C.LR.NS.
27		Cobia 4	66	25	9	7	12	0,17	20	P.N.	C.R.NS.
28	Helvétien	Hînţeşti	50	35	15	3	21	0,30	18	P.N.A.	C.R.NS
29		Bogaţi 3	52	34	14	3	13	0,27	32	P.N.A.	C.R.NS.
30		Cobia 5	62	26	12	4	10	0,24	33	P.N.A.	C.R.NS.
31		Moşoaia 2	69	22	9	1	9	0,10	35	P.N.	NC.LR.NS.
32	Jurassique	Plaine Roumaine 1	68	23	9	6	8	0,10	30	P.N.	C.LR.NS.
33		Plaine Roumaine 2	66	25	9	5	8	0,10	30	P.N.	C.LR.NS.
34	Crétacé	Plaine Roumaine 3	50	37	13	1	17	0,40	—	P.N.A.	NC.R.NS.
Pétroles de la Munténie centrale—diapyres déversés											
35	Méotien	Copăceni 1	57	30	13	2	16	<0,5	25	P.N.A.	C.R.NS.
36		Cîmpina 1	65	24	11	7	9	<0,5	31	P.N.A.	C.LR.NS.
37		Runcu 1	59	28	13	<2	12	<0,5	29	P.N.A.	NC.R.NS.
38		Runcu 2	53	31	16	<2	16	<0,5	23	P.N.A.	NC.R.NS.
39	Helvétien	Runcu 3	60	28	12	<2	11	<0,5	33	P.N.A.	NC.R.NS.
40		Cîmpina 2	63	24	13	6	10	<0,5	30	P.N.A.	C.R.NS.
41	Oligocène	Buştenari 1	52	31	17	2	11	0,5	30	P.N.A.	NC.R.NS.
42		Buştenari 2	53	30	17	2	12	0,5	34	P.N.A.	NC.R.NS.
43		Copăceni 2	62	27	11	4	13	0,5	27	P.N.A.	C.R.NS.

Tableau 1 (suite)

Identité des pétroles			Indices structuraux			Indices de qualité				Classe*)	Groupe**)
Nº de contrôle	Formation géologique	Chantier, numéro de l'échantillon	C_P	C_N	C_A	*c*	*r*	*s*	*d*		
		Pétroles de la Munténie centrale—diapyres accentués									
44	Levantin	Gura Ocniţei 1	48	35	17	<2	19	<0,5	31	N.A.	NC.R.NS.
45		Gura Ocniţei 2	55	29	16	<2	13	<0,5	35	P.N.A.	NC.R.NS.
46	Dacien	Gura Ocniţei 3	47	34	19	<2	18	<0,5	29	N.A.	NC.R.NS.
47		Gura Ocniţei 4	52	32	16	<2	14	<0,5	42	P.N.A.	NC.R.NS.
48		Gura Ocniţei 5	54	31	15	<2	13	<0,5	36	P.N.A.	NC.R.NS.
49		Gura Ocniţei 6	42	40	18	<2	19	<0,5	26	N.A.	NC.R.NS.
50		Gura Ocniţei 7	48	36	16	<2	21	<0,5	26	N.A.	NC.R.NS.
51		Gura Ocniţei 8	51	32	17	<2	18	<0,5	34	P.N.A.	NC.R.NS.
52		Moreni 1	55	32	13	<2	18	<0,5	36	P.N.A.	NC.R.NS.
53		Moreni 2	59	27	14	2	13	<0,5	34	P.N.A.	C.R.NS.
54		Moreni 3	48	37	15	<2	21	<0,5	22	N.A.	NC.R.NS.
55		Moreni 4	50	32	18	1,0	14	<0,5	34	P.N.A.	NC.R.NS.
56		Moreni 5	50	32	18	<2	14	<0,5	34	P.N.A.	NC.R.NS.
57		Ochiuri 1	45	37	18	<2	25	<0,5	19	N.A.	NC.A.NS.
58		Ochiuri 2	53	33	14	<2	19	<0,5	33	P.N.A.	NC.R.NS.
59		Ochiuri 3	46	40	14	<2	23	<0,5	23	N.A.	NC.R.NS.
60		Ţintea 1	61	29	10	<2	12	<0,5	41	P.N.	NC.R.NS.
61		Ţintea 2	59	30	11	<2	17	<0,5	30	P.N.A.	NC.R.NS.
62		Băicoi 1	55	29	16	1,5	10	<0,5	50	P.N.A.	NC.R.NS.
63		Băicoi 2	49	34	17	<2	13	<0,5	47	N.A.	NC.R.NS.
64		Băicoi 3	49	36	15	<2	17	<0,5	36	N.A.	NC.R.NS.
65	Méotien	Ludeşti	61	26	13	11	13	<0,5	22	P.N.A.	C.R.NS.
66		Aninoasa	65	24	11	8	10	<0,5	30	P.N.A.	C.R.NS.
67		Dragomireşti 1	66	25	9	>2	16	<0,5	24	P.N.	C.R.NS.
68		Dragomireşti 2	68	22	10	6	12	<0,5	29	P.N.	C.R.NS.
69		Teiş 1	65	25	10	>2	11	<0,5	26	P.N.	C.R.NS.
70		Gura Ocniţei 9	69	21	10	9	12	<0,5	25	P.N.	C.R.NS.
71		Gura Ocniţei 10	69	19	12	8	7	<0,5	33	P.N.A.	C.LR.NS.
72		Gura Ocniţei 11	68	20	12	9	7	<0,5	34	P.N.A.	C.LR.NS.
73		Moreni 6	69	18	13	>2	8	<0,5	31	P.N.A.	C.LR.NS.
74		Moreni 7	65	25	10	4	12	<0,5	30	P.N.	C.R.NS.
75		Moreni 8	68	20	12	7	9	<0,5	33	P.N.A.	C.LR.NS.
76		Filipeşti 1	68	22	10	13	9	<0,5	36	P.N.	C.LR.NS.
77		Ochiuri 4	62	26	12	4	12	<0,5	29	P.N.A.	C.R.NS.
78		Ochiuri 5	64	25	11	6	12	<0,5	26	P.N.A.	C.R.NS.
79		Ochiuri 6	62	27	11	>2	17	<0,5	22	P.N.A.	C.R.NS.
80		Ochiuri 7	62	28	10	>2	14	<0,5	30	P.N.	C.R.NS.
81		Ochiuri 8	64	25	11	8	12	<0,5	23	P.N.A.	C.R.NS.
82		Ţintea 3	69	22	9	>2	14	<0,5	22	P.N.	C.R.NS.
83		Ţintea 4	63	27	10	5	22	<0,5	19	P.N.	C.R.NS.
84		Ţintea 5	69	22	9	9	10	<0,5	26	P.N.	C.R.NS.
85		Ţintea 6	73	18	9	9	8	<0,5	26	P	C.LR.NS.
86		Ţintea 7	69	23	8	>2	10	<0,5	29	P.N.	C.R.NS.
87		Băicoi 4	64	25	11	8	17	<0,5	24	P.N.A.	C.R.NS.
88		Băicoi 5	69	21	10	>2	10	<0,5	18	P.N.	C.R.NS.
89		Băicoi 6	69	22	9	>2	10	<0,5	20	P.N.	C.R.NS.
90		Băicoi 7	64	24	12	>2	9	<0,5	34	P.N.A.	C.LR.NS.

Tableau 1 (suite)

Identité des pétroles			Indices structuraux			Indices de qualité				Classe*)	Groupe**)
Nº de contrôle	Formation géologique	Chantier, numéro de l'échantillon									
			C_P	C_N	C_A	*c*	*r*	*s*	*d*		
91	Sarmatien	Ţintea 8	68	20	12	>2	11	<0,5	18	P.N.A.	C.R.NS.
92		Ţintea 9	69	20	11	11	13	<0,5	18	P.N.A.	C.R.NS.
93	Helvétien	Ochiuri 9	60	29	11	6	19	<0,5	23	P.N.A.	C.R.NS.
94		Ochiuri 10	60	30	10	>2	21	<0,5	23	P.N.	C.R.NS.
95		Teiş 2	66	24	10	8	14	<0,5	25	P.N.	C.R.NS.
96		Teiş 3	66	23	11	>2	10	<0,5	24	P.N.A.	C.R.NS.
97		Moreni 9	70	19	11	7	10	<0,5	31	P.N.A.	C.R.NS.
98		Moreni 10	69	20	11	>2	10	<0,5	29	P.N.A.	C.R.NS.
99		Filipeşti 2	66	22	12	10	13	<0,5	28	P.N.A.	C.R.NS.
Pétroles de Munténie — diapyres atténués											
100	Dacien	Bucşani 1	66	27	7	8	11	<0,5	20	P.N.	C.R.NS.
101		Bucşani 2	65	29	6	8	12	<0,5	17	P.N.	C.R.NS.
102	Méotien	Şuţa Seacă 1	71	21	8	10	17	<0,5	24	P.N.	C.R.NS.
103		Şuţa Seacă 2	69	24	7	12	17	<0,5	22	P.N.	C.R.NS.
104		Bucşani 3	75	19	6	>2	6	<0,5	32	P.	C.LR.NS.
105		Bucşani 4	74	19	7	>2	8	<0,5	34	P.	C.LR.NS.
106		Bucşani 5	73	21	6	9	8	<0,5	28	P.	C.LR.NS.
107		Boldeşti 1	68	22	10	6	10	<0,5	29	P.N.	C.R.NS.
108		Boldeşti 2	69	23	8	7	14	<0,5	24	P.N.	C.R.NS.
109		Boldeşti 3	69	23	8	>2	12	<0,5	25	P.N.	C.R.NS.
110		Ceptura 1	66	24	10	>2	14	<0,5	25	P.N.	C.R.NS.
111		Ceptura 2	66	25	9	>2	16	<0,5	19	P.N.	C.R.NS.
112		Ceptura 3	68	22	10	7	16	<0,5	23	P.N.	C.R.NS.
113		Urlaţi 1	68	22	10	6	16	<0,5	21	P.N.	C.R.NS.
114		Urlaţi 2	67	24	9	6	17	<0,5	22	P.N.	C.R.NS.
115		Arbănaşi 1	66	21	13	6	4	<0,5	27	P.N.A.	C.LR.NS.
116		Arbănaşi 2	66	22	12	5	6	<0,5	27	P.N.A.	C.LR.NS.
117		Berca 1	64	25	11	7	9	<0,5	10	P.N.A.	C.LR.NS
118		Berca 2	64	24	12	5	5	<0,5	30	P.N.A.	C.LR.NS
119		Berca 3	64	24	12	>2	11	<0,5	12	P.N.A.	C.R.NS.
120	Sarmatien	Boldeşti 4	68	24	8	>2	12	<0,5	25	P.N.	C.R.NS.
121		Boldeşti 5	69	23	8	>2	13	<0,5	26	P.N.	C.R.NS.
122		Boldeşti 6	69	23	8	>2	15	<0,5	24	P.N.	C.R.NS.
123		Boldeşti 7	69	23	8	10	12	<0,5	25	P.N.	C.R.NS.
Pétroles de Moldavie											
124	Oligocène	Moineşti 1	62	25	13	12	12	0,42	21	P.N.A.	C.R.NS.
125		Moineşti 2	59	27	14	12	13	0,43	22	P.N.A.	C.R.NS.
126		Moineşti 3	61	26	13	12	12	0,45	24	P.N.A.	C.R.NS.
127		Lucăceşti 1	62	24	14	13	12	0,42	25	P.N.A.	C.R.NS.
128		Lucăceşti 2	62	24	14	12	13	0,44	26	P.N.A.	C.R.NS.
129		Lucăceşti 3	61	25	14	12	13	0,46	25	P.N.A.	C.R.NS.
130		Pietrosul	59	25	16	13	13	0,66	18	P.N.A.	C.R.S.
131		Tazlău 1	57	28	15	13	13	0,62	19	P.N.A.	C.R.S.
132		Tazlău 2	60	25	15	12	12	0,48	22	P.N.A.	C.R.NS.

Tableau 1 (suite)

Identité des pétroles			Indices structuraux			Indices de qualité				Classe*)	Groupe**)
Nº de contrôle	Formation géologique	Chantier, numéro de l'échantillon	C_P	C_N	C_A	*c*	*r*	*s*	*d*		
133	Oligocène	Foale 1	58	30	12	13	13	0,62	18	P.N.A.	C.R.S.
134		Foale 2	56	32	12	12	12	0,60	23	P.N.A.	C.R.S.
135		Zemeş 1	58	29	13	13	13	0,62	21	P.N.A.	C.R.S.
136		Zemeş 2	60	27	13	13	12	0,47	22	P.N.A.	C.R.NS.
137		Moineşti 0. 1	63	23	14	13	5	0,20	32	P.N.A.	C.LR.NS.
138		Moineşti 0. 2	63	23	14	13	5	0,19	32	P.N.A.	C.LR.NS.
139		Modîrzău	58	23	19	3	10	0,30	34	P.N.A.	C.R.NS.
140		Stăneşti 1	59	23	18	3	9	0,31	34	P.N.A.	C.LR.NS.
141		Stăneşti 2	60	22	18	3	9	0,31	34	P.N.A.	C.LR.NS.

Le tableau 2 présente la répartition numérique, en pourcentage, des pétroles bruts examinés, selon les classes et les groupes de la classification « Carpatica ». Cette répartition peut être suivie par rapport aux zones pétrolifères et, en général, pour toute l'étendue du pays (voir aussi les figures 7 et 8).

Les diagrammes triangulaires des figures 1, 2, 3, 4, 5 et 6, relatives aux zones étudiées, présentent la répartition des pétroles par classes, chacun d'entre eux étant représenté par un point, de coordonnées: C_P, C_N et C_A.

Les données que nous avons consignées dans les tableaux et diagrammes ci-dessus, nous permettront de faire plus loin quelques mentions concernant les aspects spécifiques de chaque zone pétrolifère au point de vue de la nature des pétroles qu'elle produit, suivies de constatations d'ordre général pour tout le pays.

PÉTROLES BRUTS D'OLTÉNIE

Les exploitations de pétrole d'Olténie sont de date récente. Les chantiers productifs appartiennent aux structures de Ţicleni—Bîlteni et de Romîneşti—Băbeni, situées dans la dépression gétique, au nord de la région, et aux structures de la partie méridionale. Les premières structures, celles du nord, contiennent du pétrole dans les formations du sarmatien et du helvétien, tandis que dans les structures méridionales, le pétrole brut est de formation plus ancienne, appartenant au jurassique.

Les données des tableaux 1 et 2 ainsi que celles de la figure 1, mettent en évidence, pour l'Olténie, la prédominance des pétroles paraffino-naphténiques, qui représentent 82% des pétroles bruts examinés. Les pétroles paraffino-naphténo-aromatiques sont peu fréquents et les pétroles paraffiniques constituent de rares exceptions. Parmi les structures dont nous nous occupons, nous n'avons point rencontré des pétroles naphténo-aromatiques, ni des pétroles appartenant aux classes dont le carbone aromatique dépasse le

Tableau 2

Répartition par classes et groupes des pétroles bruts examinés

Par classes		Par groupes					
Dénomination des classes	% pétroles par rapport au total de ceux examinés dans chaque zone	% pétroles par rapport au total de ceux qui ont été examinés dans chaque classe de la zone considérée					
		non cireux-légèrement résineux-non sulfureux	non cireux-résineux-non sulfureux	non cireux-asphaltiques-non sulfureux	cireux-légèrement résineux-non sulfureux	cireux-résineux-non sulfureux	cireux-résineux-sulfureux
Pétroles d'Olténie							
paraffiniques	6	—	—	—	100	—	—
paraffino-naphténiques	82	7	21	—	65	7	—
paraffino-naphténo-aromatiques	12	—	—	—	50	50	—
Pétroles de la Munténie occidentale							
paraffino-naphténiques	35	17	—	—	33	50	—
paraffino-naphténo-aromatiques	47	—	25	—	12	63	—
naphténo-aromatiques	18	—	100	—	—	—	—
Pétroles de la Munténie centrale — diapyres déversés							
paraffino-naphténo-aromatiques	100	—	56	—	11	33	—
Pétroles de la Munténie centrale — diapyres accentués							
paraffiniques	2	—	—	—	100	—	—
paraffino-naphténiques	28	—	—	—	8	92	—
paraffino-naphténo-aromatiques	51	—	46	—	21	33	—
naphténo-aromatiques	19	—	89	11	—	—	—
Pétroles de la Munténie centrale — diapyres atténués							
paraffiniques	12	—	—	—	100	—	—
paraffino-naphténiques	68	—	—	—	—	100	—
paraffino-naphténo-aromatiques	20	—	—	—	80	20	—
Pétroles de Moldavie							
paraffino-naphténo-aromatiques	100	—	—	—	22	50	28
Répartition des pétroles pour tout le pays							
paraffiniques	3	—	—	—	100	—	—
paraffino-naphténiques	37	4	6	—	29	61	—
paraffino-naphténo-aromatiques	52	1	23	—	21	48	7
naphténo-aromatiques	8	—	91	9	—	—	—

carbone naphténique. On constate également que la plupart des pétroles s'encadrent dans le groupe cireux-légèrement résineux-non sulfureux. Il est intéressant de remarquer que certains pétroles paraffino-naphténiques de Ţicleni et de Băbeni sont non cireux.

Pour les pétroles d'Olténie, la classification met donc en évidence leur caractère paraffinique marqué et les proportions réduites de composés aromatiques et de résines, propriétés communes à la majorité, et qui les distinguent nettement des pétroles de la Munténie occidentale, d'une teneur plus grande en composés aromatiques et résineux.

PÉTROLES BRUTS DE LA MUNTÉNIE OCCIDENTALE

A cette zone appartiennent les champs pétrolifères de Piteşti et les chantiers de la Plaine Roumaine, situés entre les rivières d'Olt et d'Argeş. L'exploitation qu'on y a commencée récemment, est en plein essor.

Les chantiers les plus importants des environs de la ville de Piteşti sont: Moşoaia, Bogaţi, Leordeni, Glimbocel, Cobia. Le pétrole de ces endroits provient du méotien, du sarmatien et de l'helvétien.

Les premières exploitations apparues dans la Plaine Roumaine sont celles des formations mésozoïques et du sarmatien.

Les données correspondantes des tableaux 1 et 2 et de la figure 2 montrent que les pétroles de cette zone appartiennent aux classes: paraffino-naphténique, paraffino-naphténo-aromatique et naphténo-aromatique; ceux des deux premières classes se trouvent dans tous les étages géologiques susmentionnés, mais les pétroles naphténo-aromatiques n'ont été trouvés que dans le méotien. Les plus nombreux sont les pétroles paraffino-naphténo-aromatiques (47%), suivis, dans l'ordre d'importance, des paraffino-naphtènes (45%). Dans ces classes, les pétroles plus fréquents (plus de 50%) sont du groupe cireux-résineux-non sulfureux. Les pétroles naphténo-aromatiques sont tous non cireux-résineux-non sulfureux.

En comparant les pétroles de cette zone à ceux d'Olténie, on constate l'atténuation du caractère paraffinique et l'accentuation des caractères aromatique et résineux.

PÉTROLES BRUTS DE LA ZONE DES DIAPYRES DÉVERSÉS DE LA MUNTÉNIE CENTRALE

La zone des diapyres déversés correspond à la ligne Cîmpina—Vălenii de Munte, qui représente la partie septentrionale du champ pétrolifère de la Munténie centrale. Les principales structures pétrolifères sont celles de Cîmpina, de Buştenari—Runcu—Mislea, et de Copăceni—Gura Vitioarei. A Cîmpina on exploite le méotien et l'helvétien, à Buştenari—Runcu—Mislea, outre les formations déjà mentionnées, est également productif l'oligocène. La structure de Copăceni—Gura Vitioarei produit du pétrole provenant du méotien et de l'oligocène.

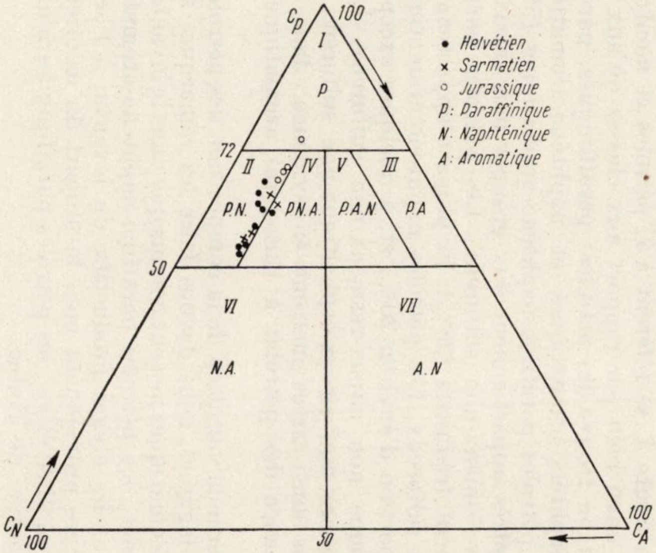


Fig. 1. — Répartition par classes des pétroles d'Olténie.

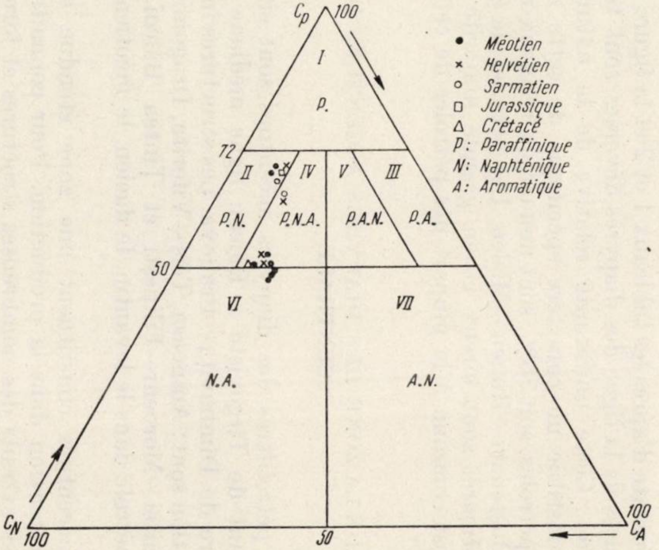


Fig. 2. — Répartition par classes des pétroles de la Munténie occidentale.

Comme on le constate d'après les tableaux 1 et 2 et la figure 3, les pétroles livrés par les structures de la ligne des diapyres déversés sont tous paraffino-naphténo-aromatiques. Cette uniformité relative de la nature du « fonds d'hydrocarbures » constitue un caractère spécifique de cette zone.

La plupart des pétroles, soit 56%, sont non cireux-résineux-non sulfureux, et on les trouve à Buştenari—Runcu—Mislea. Les pétroles de Cîmpina et de Copăceni—Gura Vitioarei sont cireux et en grande majorité résineux. Le caractère résineux est commun à la plupart des pétroles de cette zone.

PÉTROLES BRUTS DE LA ZONE DES DIAPYRES ACCENTUÉS DE MUNTÉNIE CENTRALE

Les structures pétrolifères des diapyres accentués sont situées sur une ligne ouest-est, allant de Tîrgovişte à Băicoi, ligne médiane des diapyres du champ pétrolifère de Dîmboviţa—Prahova. Les structures importantes au point de vue production sont: Aninoasa, Teiş—Viforîta, Dragomireşti, Ludeşti, Ochiuri, Gura Ocniţei—Moroeni—Filipeşti et Ţintea Băicoi. Dans cette zone, on trouve le pétrole dans le levantin, le dacien, le méotien, le sarmatien et l'helvétien.

Les diapyres accentués constituent une zone étendue qui intervient dans une grande proportion dans la production. Pour connaître les caractéristiques des pétroles extraits des nombreuses structures et formations géologiques productives, on a dû examiner un plus grand nombre d'échantillons que dans les cas précédents. Les données respectives, contenues dans les tableaux 1 et 2 et la figure 4, se réfèrent à 47 pétroles et montrent une large variété de pétroles aussi bien par rapport aux classes qu'aux groupes dont ils font partie. Ainsi, on trouve des pétroles: paraffiniques, paraffino-naphténiques, paraffino-naphténo-aromatiques et naphténo-aromatiques. Les plus nombreux sont les pétroles paraffino-naphténo-aromatiques (51%), dont les plus souvent rencontrés appartiennent aux groupes non cireux-résineux-non sulfureux et cireux-résineux-non sulfureux. Les pétroles paraffino-naphténiques sont également fréquents (28%), la plupart appartenant au groupe cireux-résineux-non sulfureux. Les pétroles naphténo-aromatiques interviennent dans une proportion d'environ 20%, et, à quelques exceptions près, ils font partie du groupe non cireux-résineux-non sulfureux. Les exceptions appartiennent au genre non cireux-asphaltique-non sulfureux.

Les conclusions ainsi tirées mettent en évidence, dans ce cas également, la prédominance des pétroles à caractères aromatiques et résineux accentués.

En ce qui concerne la variation de la composition des pétroles par rapport aux formations géologiques, nous devons faire les remarques suivantes. Les pétroles naphténo-aromatiques ne sont connus que dans le levantin et le dacien, étages les plus jeunes; les pétroles paraffino-naphténo-aromatiques ont été rencontrés dans tous les étages productifs, du levantin à l'helvétien; ceux paraffino-naphténiques proviennent pour la plupart du méotien et dans une plus petite mesure de l'helvétien; les pétroles paraffiniques n'ont été rencontrés que dans le méotien de Ţintea.

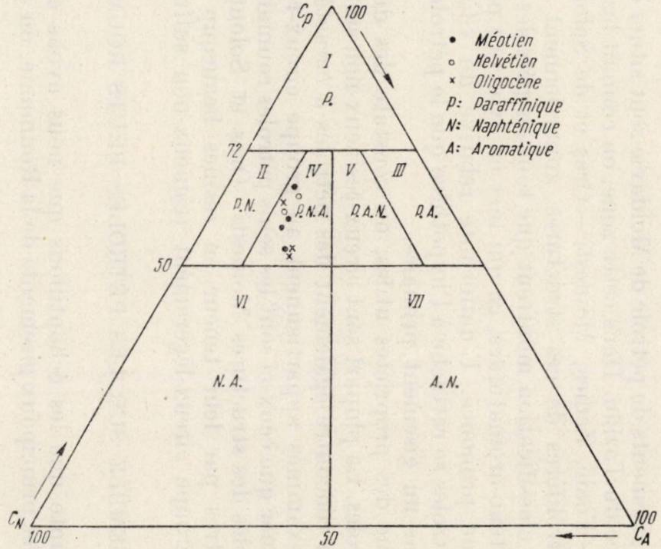


Fig. 3. — Répartition par classes des pétroles des diapyres déversés de Munténie.

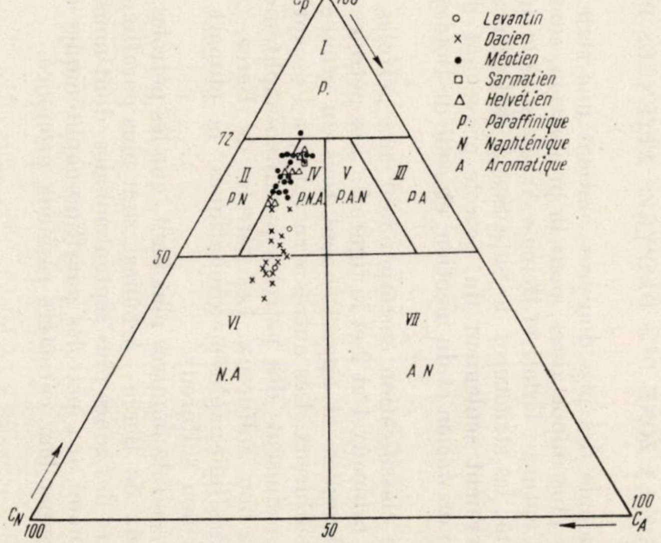


Fig. 4. — Répartition par classes des pétroles des diapyres accentués de Munténie.

PÉTROLES BRUTS DE LA ZONE DES DIAPYRES ATTÉNUÉS DE MUNTÉNIE

La zone méridionale des plis diapyres contient une série de structures pétrolifères dont les plus importantes, pour la production, sont: Şuţa Seacă, Bucşani, Boldeşti, Ceptura—Urlaţi et Berca—Arbănaşi. A la date du prélèvement des échantillons, les structures de Şuţa Seacă, de Ceptura—Urlaţi et de Berca—Arbănaşi livraient seulement du pétrole provenant du méotien, la structure de Bucşani du dacien et du méotien, et celle de Boldeşti du méotien et du sarmatien.

Les données de classification correspondant aux pétroles de cette zone se trouvent dans les tableaux 1 et 2 et la figure 5. Les pétroles du méotien de Bucşani sont paraffiniques et appartiennent tous au groupe cireux-légèrement résineux-non sulfureux. Les autres structures, à l'exception de celle de Berca—Arbănaşi, produisent des pétroles paraffino-naphténiques qui sont tous cireux-résineux-non sulfureux. Les pétroles de Berca—Arbănaşi sont classifiés comme paraffino-naphténo-aromatiques, la plupart étant cireux-légèrement résineux-non sulfureux.

Il ressort, des résultats montrés plus haut, que les pétroles de cette zone, à l'exception de ceux de Berca—Arbănaşi, sont plus paraffiniques et moins aromatiques que ceux des zones plus septentrionales, dont nous nous sommes occupés ci-dessus. Quant aux pétroles paraffino-naphténiques de cette zone, nous devons mentionner leur caractère résineux prononcé.

PÉTROLES BRUTS DE MOLDAVIE

Les principaux gisements de pétrole de Moldavie sont situés entre la vallée du Trotuş et la vallée du Tazlău. Dans cette zone, on connaît les structures de Moineşti — Tazlău — Foale, Zemeş, Moineşti — Oraş et de Solonţ — Stăneşti. Les formations pétrolifères de ces structures appartiennent à l'oligocène.

Les données de classification montrent que tous les pétroles de cette zone sont paraffino-naphténo-aromatiques, ce qui met en évidence pour tous, leur caractère aromatique prononcé. L'uniformité relative du « fonds d'hydrocarbures » de ces pétroles se rattache à l'hypothèse que le pétrole de ces structures se trouve dans un gisement primaire.

Au point de vue des propriétés utiles, on constate des différences évidentes entre les pétroles. La plupart sont cireux-résineux-non sulfureux (44%). Dans cette zone, on rencontre également des pétroles à caractère sulfureux; 28% des pétroles examinés appartiennent au groupe cireux-résineux-sulfureux. Il faut remarquer que ceux-ci sont les seuls pétroles roumains à caractère sulfureux. Les pétroles des structures Moineşti—Oraş et Solonţ—Stăneşti se distinguent des autres par leur teneur en résines beaucoup plus réduite, faisant partie du groupe cireux-légèrement résineux-non sulfureux.

VUE D'ENSEMBLE SUR LES PÉTROLES BRUTS ROUMAINS

En tenant compte que les échantillons que nous avons examinés sont représentatifs pour les principaux gisements de la Roumanie, on peut conclure,

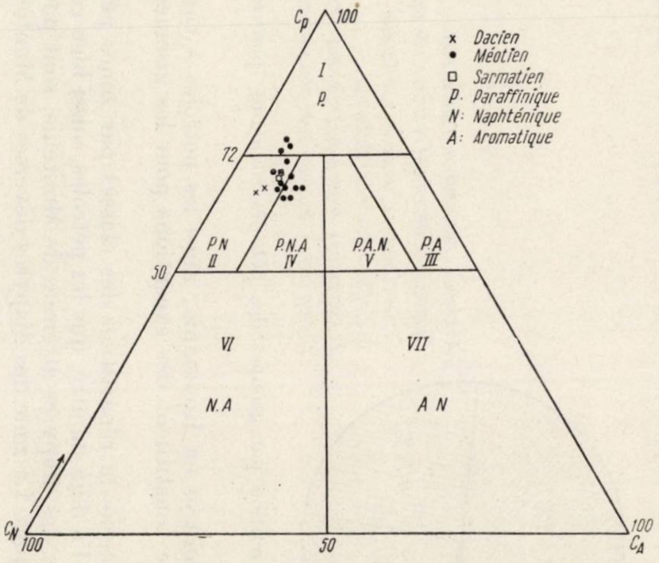


Fig. 5. — Répartition par classes des pétroles des diapyres atténués de Munténie.

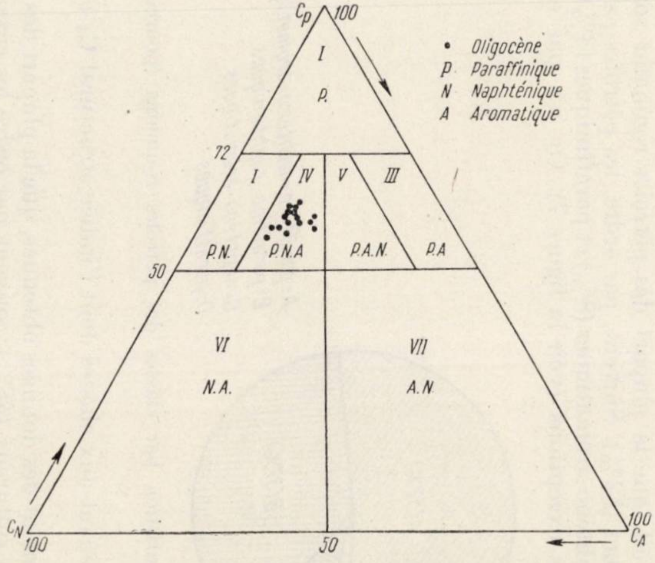


Fig. 6. — Répartition par classes des pétroles de Moldavie.

par le présent travail, que la plupart des pétroles roumains sont paraffino-naphténo-aromatiques (52%). Suivent, par ordre, les pétroles paraffino-naphténiques (37%), naphténo-aromatiques (8%) et paraffiniques (3%). Ces derniers constituent de rares exceptions (voir la figure 7). On n'a pas encore trouvé des pétroles appartenant aux classes dont l'indice structural C_A est plus grand que C_N.

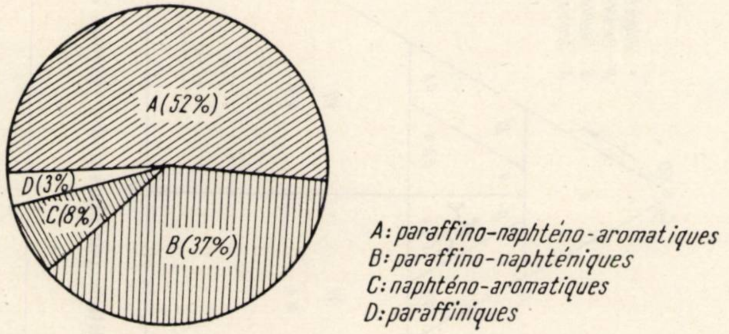


Fig. 7. — Répartition par classes des pétroles roumains (pourcentage).

Il ressort également des données obtenues, que la plupart des pétroles sont cireux-résineux-non sulfureux (48%) ; suivent par ordre les cireux-légèrement résineux-non sulfureux (24%) et les non cireux-résineux-non sulfureux (23%). Les autres groupes, prévus par la méthode de classification utilisée par nous, sont rarement rencontrés en Roumanie ; ainsi les pétroles à caractère sulfureux ou asphaltique constituent des exceptions pour les gisements roumains (voir fig. 8).

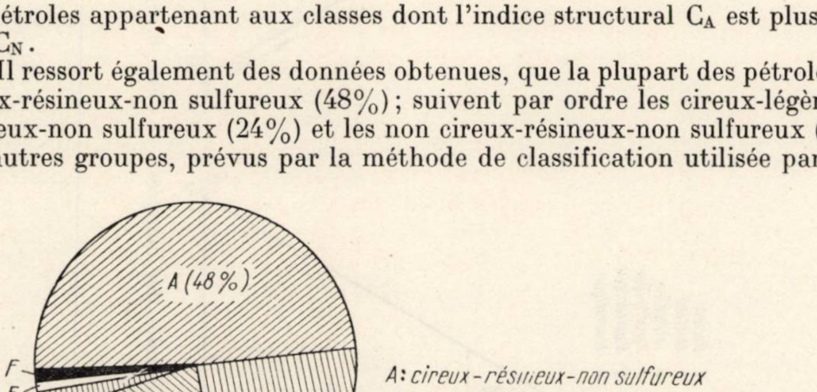


Fig. 8. — Répartition par groupes des pétroles roumains (pourcentage).

En ce qui concerne la répartition des classes par zones pétrolifères, on observe, comme on l'a déjà montré, que les pétroles, aussi bien ceux d'Olténie que ceux de la zone des diapyres atténués de Munténie, sont pour la plupart paraffino-naphténiques. La zone des diapyres déversés de Munténie et la zone pétrolifère de Moldavie produisent seulement des pétroles paraffino-naphténo-aromatiques. Dans la zone de la Munténie occidentale et dans celle des diapyres accentués de la Munténie centrale, on rencontre une grande variété de pétroles, allant des pétroles paraffiniques aux pétroles naphténo-aromatiques, les plus fréquents étant aussi les pétroles paraffino-naphténo-aromatiques.

La fréquence des classes et des groupes de pétroles, considérée par rapport aux formations géologiques dont ils sont extraits, mène aux remarques suivantes.

Pour certaines structures, on peut constater que les couches les plus superficielles contiennent des pétroles naphténo-aromatiques, tandis que les couches plus profondes livrent des pétroles à caractère paraffinique plus prononcé. A Gura-Ocniţei, par exemple, les pétroles du levantin et du dacien sont pour la plupart naphténo-aromatiques, tandis que dans le méotien les plus fréquents sont les pétroles paraffino-naphténiques. Pourtant, dans bien des cas, pour la même structure, on ne remarque pas des différences importantes par rapport à l'âge des roches-magasins. Ainsi, pour la structure Runcu—Mislea, aussi bien les pétroles du méotien que ceux de l'helvétien sont paraffino-naphténo-aromatiques et appartiennent au groupe non cireux-résineux-non sulfureux. A Boldeşti, le méotien et le sarmatien fournissent des pétroles du même genre, ayant des propriétés très rapprochées. Par contre, on constate souvent des différences évidentes entre des pétroles provenant des formations de même âge mais appartenant à des structures différentes; comme exemple, les pétroles du méotien de Moşoaia et de Bogaţi sont naphténo-aromatiques, tandis que ceux du méotien de Boldeşti ou de Ceptura—Urlaţi sont paraffino-naphténiques. De même les pétroles de Moldavie, examinés par nous, appartiennent tous à l'oligocène; ils présentent pourtant des différences qualitatives qui les répartissent en trois groupes distincts.

Les constatations ci-dessus sont un argument en faveur du rôle important joué par les conditions géochimiques locales dans l'évolution naturelle des bitumes.

Chaire de Chimie du Pétrole
Institut de Pétrole, de Gaz et de Géologie
Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 26 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Creangă, Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **9**, *1*, 93 (1961).
2. C. Creangă, F. Dumitrescu, V. Negrescu, Communication faite au Comité Géologique, Bucarest, Séance du 13 novembre 1959.
3. C. Creangă, V. Caraiani, Bul. Inst. Petrol, Gaze şi Geologie, Bucarest, **6**, 225 (1960).
4. V. Caraiani, Thèse, Inst. Petrol, Gaze şi Geologie, Bucarest, 1961.
5. C. Creangă, P. Neacşu, Bul. Inst. Petrol, Gaze şi Geologie, **7** (1961); Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **9**, *2*, 275 (1961).
6. C. Creangă, S. Rădulescu, Bul. Inst. Petrol, Gaze şi Geologie, **3**, 101 (1957); **5**, 37 (1959); Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., **9**, *2* (1961).

pétrolifère de Moldavie produisent seulement des pétroles paraffino-naphténo-aromatiques. Dans la zone de la Muntenie occidentale et dans celle des dépressions de la Muntenie centrale, on rencontre une grande variété de pétroles allant des pétroles paraffiniques aux pétroles naphténo-aromatiques, les plus fréquents étant aussi les pétroles paraffino-naphténo-aromatiques.

La fréquence des classes et des groupes de pétroles, considérés par rapport aux formations géologiques dont ils sont extraits, mène aux remarques suivantes.

Pour certaines structures, on peut constater que les couches les plus superficielles contiennent des pétroles naphténo-aromatiques tandis que les couches plus profondes livrent des pétroles à caractère paraffinique plus prononcé. A Gura-Ocniței, par exemple, les pétroles du levantin et du dacien sont pour la plupart naphténo-aromatiques, tandis que dans le méotien les plus fréquents sont les pétroles paraffino-naphténiques. Pourtant, dans bien des cas, pour la même structure, on ne remarque pas des différences importantes par rapport à l'âge des roches magasins. Ainsi pour la structure Runcu – Buştenari, aussi bien les pétroles du méotien que ceux de l'helvétien sont paraffino-naphténo-aromatiques et appartiennent au groupe non cireux-résineux non sulfureux. A Boldeşti, le méotien et le sarmatien fournissent des pétroles de même genre, ayant des propriétés très rapprochées. Par contre, on constate souvent des différences évidentes entre des pétroles provenant des formations de même âge mais appartenant à des structures différentes; comme exemple les pétroles du méotien de [illegible] et de [illegible] sont naphténo-aromatiques tandis que ceux du méotien de Boldeşti ou de Ceptura – Urlaţi sont paraffino-naphténiques. De même les pétroles de Moldavie, examinés par nous, appartiennent tous à l'oligocène; ils présentent pourtant des différences qualitatives qui les répartissent en trois groupes distincts.

Les constatations ci-dessus sont un argument en faveur du rôle important joué par les conditions géochimiques locales dans l'évolution naturelle des bitumes.

Chaire de Chimie du Pétrole
Institut du Pétrole, du Gaz et de Géologie
Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 28 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. [illegible], Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., 9, 4, [illegible] (1961).
2. [illegible], Communication faite au Comité Géologique, Bucarest, Séance du 13 novembre 1958.
3. [illegible], Bul. Inst. Petrol, Gaze și Geologie, Bucureşti, 6, 235 (1960).
4. [illegible], Thèse, Inst. Petrol, Gaze și Geologie, Bucarest, 1962.
5. [illegible], Bul. Inst. Petrol, Gaze și Geologie, 7 (1961); Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., 9, 2, 235 (1961).
6. [illegible], Bul. Inst. Petrol, Gaze și Geologie, 3, 101 (1956); 4, [illegible] (1958); Studii Cercetări Chimie, Acad. R.P.R., 6, 2 (1958).

COULOMETRISCHE TITRATION VON VANADIN NEBEN EISEN

VON

F. ČŮTA und YEN CHUI JŰ

(Prag)

Es wurden die Bedingungen für die coulometrische Titration von Vanadat neben Eisen-(3)- und Mangan-(2)-salzen bei konstanter Stromintensität in einem Trägerelektrolyten ($0,4M\text{-}TiCl_4$ und $7,5M\text{-}H_2SO_4$) an einer Platinkathode mit getrenntem Anodenraum untersucht. Die Indikation erfolgt potentiometrisch, amperemetrisch sowie visuell mit Ferroin. Die Fehlergrenzen der Methode liegen bei ± 0,2 bis ± 3% für V und bei etwa ± 0,4% für Fe je nach dem Verhältnis von Vanadin zu Eisen.

Mit der coulometrischen Vanadinbestimmung neben Eisen befaßte sich eine Reihe von Autoren, die ausgearbeiteten Verfahren eignen sich jedoch nicht immer für das rasche und praktische Arbeiten.

Oelsen und Göbbels [1] titrierten Vanadat coulometrisch mit kathodisch gewonnenen Eisen-(2)-ionen unter potentiometrischer Indikation. Furman und Mitarbeiter [2] bestimmten 5wertiges Vanadin neben Uran durch generierte Eisen-(2)-ionen in verdünnter Schwefelsäurelösung. Eine automatische coulometrische Titration mit Titan-(3)-ionen unter spektrophotometrischer Indikation beschreiben Malmstadt und Roberts [3]. Monnier und Zwahlen [4] titrierten das Eisen-(2)-salz mit anodisch generiertem Bichromat in $1M\text{-}H_2SO_4$-Lösung. Kennedy und Lingane [5] bestimmen sechswertiges Uran im Gemisch mit Vanadat in verdünnter Schwefelsäure mit Titan-(3)-ionen, die an einer Platinkathode in Anwesenheit von Fe^{2+} entwickelt wurden. Die Indikation erfolgte amperemetrisch. Bard und Lingane [6] bestimmen Vanadat und Gold-(3)-salz mit generierten Zinn-(2)-ionen in Chlorwasserstoffsäurelösung. Die Indikation erfolgt spektrophotometrisch, potentiometrisch und amperemetrisch. Vanadat kann zusammen mit Eisen-(3)-salz mit Hilfe von fünfwertigem Uran titriert werden, wie dies Phillips und Kern [7] beschrieben. Davis und Lingane [8] verwendeten Ag^{2+}-Ionen unter anderem auch für die Titration von vierwertigem Vanadin unter amperemetrischer oder potentiometrischer Indikation. Eine goldene Entwicklungsanode gestattete es, den Strom besser auszunutzen als eine Platinanode. Furman und Mitarbeiter [9] titrierten Eisen-(2)-salz mit Cer-(4)-ionen, die an einer Platinanode aus Cer-(3)-salz in $3N\text{-}H_2SO_4$ unter potentiometrischer Indikation generiert wurden. MacNevin und Baker [10] bestimmen Fe^{2+} und As^{3+} durch primäre coulometrische Titration. Arthur und Donahue [11] arbeiteten die Fe^{3+}-Bestimmung in einem $TiCl_4$- Trägerelektrolyten aus. Tutundžič und Mladenovič [12] bestimmen unter anderen auch Eisen-(2)-salze durch coulometrische Permanganatometrie in Schwefelsäurelösung. Die Indikation erfolgte visuell mit Ferroin. Malmstadt und Roberts [13] arbeiteten die automatische Eisentitration in technischem Titan und seinen Erzen mittels kathodisch generierter Titan-(3)-ionen unter spektrophotometrischer Indikation aus. Die Titration des dreiwertigen Eisens in Äthylendiamintetraacetatlösung arbeiteten Schmid und Reilley [14] aus. Edwards und Kern [15] titrierten Eisen-(3)-salze mit generiertem fünfwertigem Uran (UO_2^+). Es war jedoch erforderlich einen pH-Wert von 2 einzuhalten, um die Disproportionierung des UO_2^+ zu vermeiden. Lüdering [16] bestimmte kleine Eisen- und Chrommengen in Stählen und in Chromcarbid durch Coulometrie bei konstantem Potential. Mit der cerimetrischen Titration von Titan und dessen Gemischen mit Eisen nach der Reduktion befaßten sich Dilts und Furman [17]. Die Indikation erfolgte amperemetrisch. Lingane und Kennedy [18] titrierten Eisen-(3)-, Cer-(4)- und Vanadin-(5)- und -(4)-salze mit kathodisch generierten Titan-(3)-ionen. Die Stromausbeute an der Platinelektrode in Schwefelsäurelösung und Chlorwasserstoffsäurelösung ist auf Grund der Ergebnisse dieser Autoren eine Funktion der Intensität des Generationsstromes, der Titan-(4)-ionenkonzentration und des Säuregehaltes in der Lösung. Eine 100%ige Verwertung des Stromes erzielten sie in $6\text{-}8M\text{-}H_2SO_4$ mit einem Gehalt von 0,6 M-Titanylsulfat. Falls die Dichte des Generationsstromes von 3 mA/cm^2 eingehalten wurde, überschritten die Fehler der Bestimmung nicht $\pm$ 0,3%. In ihrer weiteren Arbeit befaßten sich die gleichen Autoren [19] mit der coulometrischen Bestimmung des Vanadins im Trägerelektrolyten Titan-(4)-sulfat. In den Ergebnissen führen die Autoren an, daß der erste Äquivalenzpunkt sowohl bei der potentiometrischen als auch bei der amperemetrischen Indikation der gemeinsamen Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} und VO_2^+ zu VO^{2+} und der zweite Äquivalenzpunkt dann der Reduktion von VO^{2+} zu V^{3+} entspricht.

Als wir jedoch von den Ergebnissen der angeführten Arbeiten Gebrauch machen wollten, konnten wir in unseren Orientierungsversuchen mit potentiometrischer Indikation im ersten Äquivalenzpunkt lediglich V^V zu V^{IV} und erst im zweiten Äquivalenzpunkt Fe^{III} zu Fe^{II} zusammen mit V^{IV} zu V^{III} titrieren. Malmstadt und Roberts [3], welche die spektrophotometrische Indikation für die coulometrische Titration von Vanadat und Eisen-(3)-salz in Anwesenheit von $TiCl_4$ anwandten, konnten drei Äquivalenzpunkte erfassen und zwar für die Titration von V^V zu V^{IV}, dann von V^{IV} zu V^{III} und von Fe^{III} zu Fe^{II}.

Überdies erhielten Arthur und Donahue [11] bei der Titration von Eisen in dem Trägerelektrolyten Titan-(4)-chlorid in 0,7M-HCl niedrige Ergebnisse mit einer Platin-Generationskathode; richtige, lediglich mit einem Fehler von ± 3% belastete Ergebnisse, lieferte ihnen eine Goldelektrode. Demgegenüber machen Lingane und Kennedy [19] die begründete Angabe, daß eine niedrige HCl-Konzentration die Reaktion $Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$ ungünstig beeinflußt und damit die unvollkommene Ausnutzung des Stromes verursacht. Unter diesen Bedingungen wird jedoch Fe^{3+} an der Goldkathode durch den elektrischen Strom direkt zu Fe^{2+} ohne Mitwirkung von Ti^{3+} reduziert und damit die Abweichung von der 100%igen Verwertung des Stromes verringert. Daher empfehlen die Autoren Platinkathoden zu verwenden, dies jedoch in 6-8M-H_2SO_4. Malmstadt und Roberts [13] konnten feststellen, daß es auch in Salzsäurelösung möglich ist gute Ergebnisse mit einer Platinkathode zu erhalten, es ist jedoch erforderlich, daß ihre Konzentration mindestens 7 M beträgt.

Unklarheiten und mangelnde Übereinstimmung einiger der angeführten Arbeiten mit unseren Ergebnissen störten uns bei der Anwendung der Methode und führten uns zu einer eingehenderen Durcharbeitung der Methode unter Anwendung eines Titan-(4)-chlorid und Schwefelsäure enthaltenden Trägerelektrolyten. Diesen Trägerelektrolyten wählten wir deshalb, weil er sich für die Analyse von Proben eignet, die sowohl durch die oxydative Schmelze als auch durch Lösen in Säuren zersetzt wurden. Der Äquivalenzpunkt wurde potentiometrisch, amperemetrisch und visuell indiziert.

EXPERIMENTELLER TEIL

APPARATUR

Es wurde mit der im wesentlichen von Myers und Swift [20] und Sease, Niemann und Swift [21] beschriebenen Apparatur gearbeitet. Die Intensität des Generationsstromes wurde mit Hilfe eines Milliamperemeters (Metra, Blansko) gemessen, wobei 1 Teilstrich 0,1 mA entsprach. Die Titrationsdauer wurde mit einer Stoppuhr (Jaquet, Schweiz) gemessen, an welcher ±0,1 Sek. abgelesen werden konnten. Beide Apparaturen wurden mit dem Silbercoulometer geeicht und festgestellt, daß ihre Angaben durch einen Fehler von ±0,1% belastet sind. Als Potentiometer wurde das übliche Laboratoriumsgerät mit der Ablesungsmöglichkeit von ±0,001 V mit einem Nullgalvanometer der Empfindlichkeit 10^{-8} A angewandt. Der Indikationsstrom bei der amperemetrischen Indikation wurde am Mikroamperemeter (Metra, Blansko) abgelesen, wobei 1 Teilstrich 0,5 μA entsprach.

Das Titrationsgefäß stellten wir aus einem Proberöhrchen von 40 mm Durchmesser her, das mit einem Schliff versehen ist. In dessen Glaskern wurde ein Kautschukstopfen mit Bohrungen für die Stromzuleitungen der Generations- und Indikations-Platinelektroden, die Achse des Rührers, der an einem Motor angeschlossen war, und die Zu- und

Ableitung des Stickstoffes eingesetzt. Die Generationsanode wurde in ein Glasrohr von 10 mm Durchmesser eingelegt, dessen Ende in die titrierte Lösung eintauchte und mit einer eingeschmolzenen Glassinterplatte G 4 versehen war (Bild 1).

Die Vanadatlösung wurde aus Vanadinpentoxyd [22] hergestellt, das Bishop und Crawford [23] und Verma und Bhuchar [24] als Grundsubstanz verwendeten. Die Stammlösung von Natriumvanadat enthielt 2,2738 g V_2O_5, das in einer kleinen Menge verdünnten Natriumhydroxyds gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt wurde. Diese V_2O_5-Menge entspricht 1,2736 g Vanadin. Der Gehalt dieser Lösung wurde jodometrisch [25] kontrolliert.

Die 0,025N-Eisen-(3)-sulfatlösung wurde aus Eisen-(3)-oxyd nach Brandt [26] hergestellt. Die Lösung enthielt 1,9963 g Fe_2O_3 in 1000 ml der 10%igen Schwefelsäure enthaltenden Lösung. 1 ml entsprach 1,396 mg Fe.

Ein reines Titan-(4)-chloridpräparat der Firma Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig an der Elbe, wurde mit Quecksilber gekocht, das Reaktionsprodukt destilliert und die bei 136°C [27] übergehende Fraktion aufgefangen. Für die Herstellung der Vorratslösung wurden 200 g des destillierten Präparates mit 250 ml redestilliertem Wasser hydrolysiert, die gasförmigen Reaktionsprodukte in Wasser aufgefangen, das zur Reaktionslösung zugesetzt und diese auf 500 ml aufgefüllt wurde. Die Titration der reduzierten Lösung mit Permanganat ergab, daß die Lösung 3,6M-$TiCl_4$ war, die Titration gegen Phenolphthalein ergab zugleich eine 7,4N-HCl Konzentration.

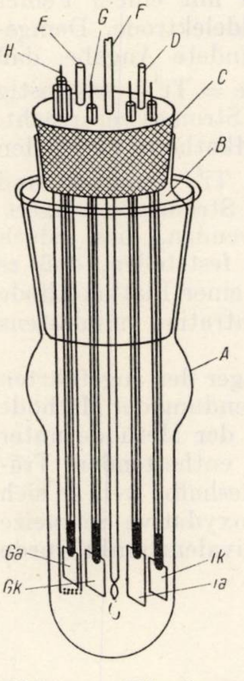


Bild 1. — Titrationsgefäß. *A*, Reaktionsgefäß; *B*, Kern des Schliffes; *C*, Kautschukstopfen; *D*, Stickstoffzuleitung; *E*, Stickstoffableitung; *F*, Rührer; *G*, *H*, Stromzuleitungen zu den Generationselektroden; *Ga*, Generationsanode; *Gk*, Generationskathode; *ia*, Indikationsanode; *ik*, Indikationskathode.

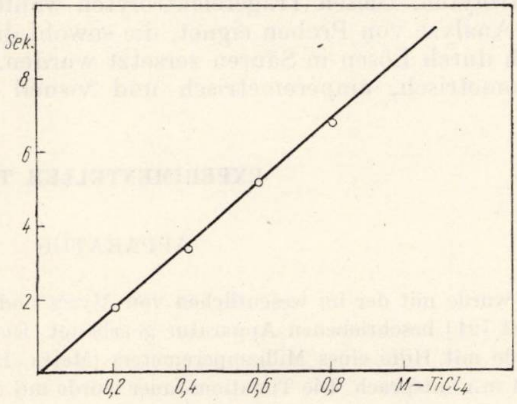


Bild 2. — Korrektionskurve für den Gehalt reduzierender Verunreinigungen in 40 ml Trägerelektrolyt der Zusammensetzung 0,4M-$TiCl_4$ + 7,5M-H_2SO_4. *X*-Achse, M-$TiCl_4$; *Y*-Achse, Titrationsdauer in Sekunden.

Der Trägerelektrolyt der Zusammensetzung 0,4M-$TiCl_4$ + 7,5M-H_2SO_4 wurde für jede Titration gesondert auf die in dem Arbeitsverfahren angeführte Art hergestellt. Die Reinheit des Elektrolyten wurde durch Bestimmung des Gehaltes an reduzierenden Verunreinigungen durch coulometrische Cerimetrie kontrolliert. Dabei wurde die Kathode in den getrennten Raum mit 1,5M-H_2SO_4 eingelegt und die Anodenlösung enthielt 0,1N-$Ce_2(SO_4)_3$ in 3M-H_2SO_4 und 4,5 ml $TiCl_4$-Vorratslösung. Durch Titration mit einem Strom der Intensität 9,042 mA bei potentiometrischer Indikation wurde der Gehalt reduzierender Substanzen bestimmt. Die gemessenen Werte waren der $TiCl_4$-Konzentration linear proportional und wurden für die Berechnung der Ergebnisse angewandt (Bild 2).

Bei der potentiometrischen Indikation diente eine gesättigte KE als Bezugselektrode.

Es wurde Glühlampenstickstoff verwendet, der durch auf 500°C aufgeheiztes Kupfer von Sauerstoff befreit wurde. Die Ferroinlösung wurde gemäß der Literatur [28] hergestellt.

Die in dem Generationskreis verwendete Batterie von Bleielementen besaß eine Spannung von 40—60 V und Kapazität von 14 ASt. Die Konstanz der Stromintensität wurde dauernd kontrolliert und manuell reguliert.

ARBEITSVERFAHREN

Potentiometrische Titration. In das Titrationsgefäß mit einem Arbeitsvolumen von 50 ml wurden 4,5 ml der $TiCl_4$-Vorratslösung abpipettiert, 33 ml verdünnte Schwefelsäure d 1,490 zugesetzt und aus einer Mikrobürette die Vanadatlösung und die Eisen-(3)-sulfatlösung zugesetzt und mit destilliertem Wasser auf 40 ml aufgefüllt. Der Anodenraum wurde mit 1,5M-H_2SO_4 bis zur Höhe der Lösung in dem Titrationsgefäß gefüllt. Hierauf wurde der Sauerstoff aus dem Titrationsgefäß durch 10 Minuten dauerndes Hindurchleiten von reinem Stickstoff beseitigt. Nach der Kompensation der EMK wurde der Generationsstrom zugleich mit der Stoppuhr eingeschaltet. Der erste Äquivalenzpunkt trat durch einen größeren Potentialsprung in Erscheinung als der zweite (Bild 3).

Hierauf wurde der Generationsstrom und die Stoppuhr jeweils in bestimmten aus den Punkten in der graphischen Darstellung ersichtlichen Intervallen abgestellt und die EMK des Elementes kompensiert. Dann wurden der Generationsstrom und die Stoppuhr erneut eingeschaltet.

Die amperemetrischen Messungen waren dadurch einfacher, daß es möglich war an dem Indikationsgerät abzulesen ohne den Strom abzustellen.

Einfluß der Schwefelsäure- und Titan-(4)-chloridkonzentration. Für das Ansäuern wählen verschiedene Autoren, wie in der Einleitung angeführt, Schwefelsäure oder Salzsäure je nach den Erfordernissen des die Reaktion vermittelnden Ions. Im Falle des $TiCl_4$ erfolgt erst bei höheren Konzentrationen als 7M-HCl keine Wasserstoffentwicklung und die Ergebnisse sind stöchiometrisch richtig. Unsere Ergebnisse stimmen mit diesen Angaben überein. Höhere Salzsäure und Schwefelsäurekonzentrationen setzen den Potentialsprung am Äquivalenzpunkt insbesondere bei der Reduktion von Vanadylsalz zu Vanadin-(3)-salz herab. Wir untersuchten auch den Einfluß von Perchlorsäure, die einen noch ungünstigeren Einfluß auf die Herabsetzung des Potentialsprunges im Äquivalenzpunkt besitzt als die Salzsäure.

Der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Titration eines Gemisches von Vanadat und Eisen-(3)-sulfat wurde bei konstanter (0,4M-$TiCl_4$) Konzentration untersucht, wobei die Schwefelsäurekonzentration von

1 bis 9M-H_2SO_4 geändert wurde. Wir konnten feststellen, daß sich bis zu einer 2M-H_2SO_4-Konzentration Wasserstoff entwickelt, was in den Vanadinwerten einen Fehler von etwa + 102%, für Eisen + 178% verursacht. Erst bei einer 7M-H_2SO_4-Konzentration wurde ein annehmbarer Fehler von

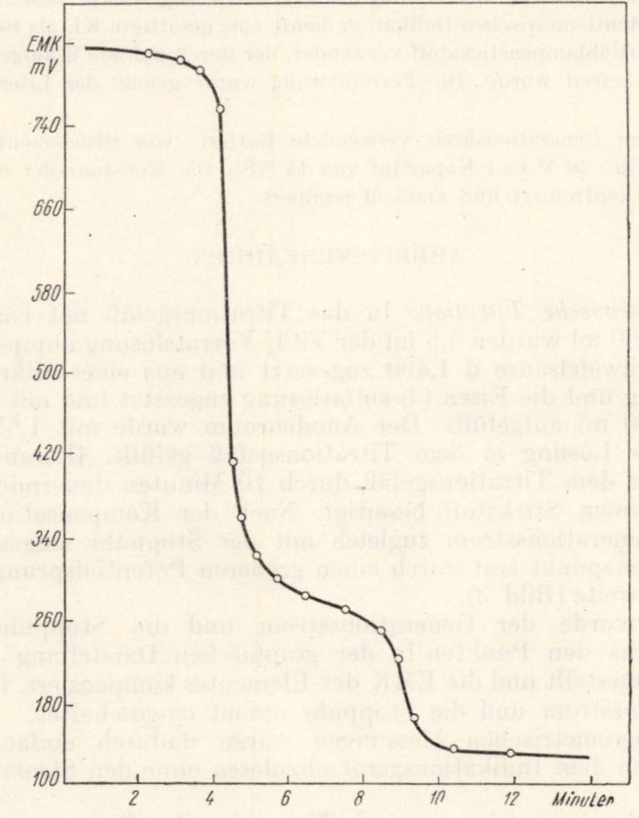


Bild 3. — Potentiometrische Titrationskurve für 1,289 mg Vanadin in 40 ml der Titrationslösung (0,4M-$TiCl_4$ + 7,5M-H_2SO_4). *X*-Achse, Titrationsdauer in Minuten; *Y*-Achse, EMK des Elementes aus der Indikationselektrode mit einer gesättigten KE in mV. Intensität des Generationsstromes 9,042 mA; Erster Äquivalenzpunkt ($VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$) . . . 268 Sek.; zweiter Äquivalenzpunkt ($VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$) . . . 543 Sek.

+0,21% für Vanadin und −0,4% für Eisen gefunden. Diese Fehler lagen bis zu einer 9M-H_2SO_4-Konzentration in erträglichen Grenzen.

Wir untersuchten auch den Einfluß der $TiCl_4$-Konzentration bei optimaler H_2SO_4-Konzentration (7M-H_2SO_4) und fanden, daß sich bis zu 0,2M-$TiCl_4$ Wasserstoff entwickelt, was bei der Vanadinbestimmung einen Fehler von + 4,22% V, bei Eisen von + 3,7% Fe verursacht. Erst von einer

$TiCl_4$-Konzentration von 0,3—0,6 M liegen die Fehler für den Gehalt der beiden Metalle zwischen —0,2 bis + 0,6%.

Bei der Suche nach dem optimalen Verhältnis der Konzentration der beiden Komponenten des Trägerelektrolyten fanden wir, daß bis zu einer Schwefelsäurekonzentration von 3,5 M mit einer $TiCl_4$-Konzentration von 0—1 M um 8% höhere Ergebnisse erhalten werden. Auch ein Gehalt von 0,2M-$TiCl_4$ in 7,5M-H_2SO_4 liefert um 4% höhere Ergebnisse. Erst bei einer Elektrolytzusammensetzung von 0,4M-$TiCl_4$ + 7,0 bis 8,5M-H_2SO_4 liegen die Titrationsfehler in den Grenzen von + 0,3 bis —0,1%. Daher wurde bei sämtlichen Titrationen eine Schwefelsäurekonzentration von 7,5 M eingehalten. Die Stromdichte bei der Titration wurde auf 1—3 mA/1 cm²Kathode gehalten.

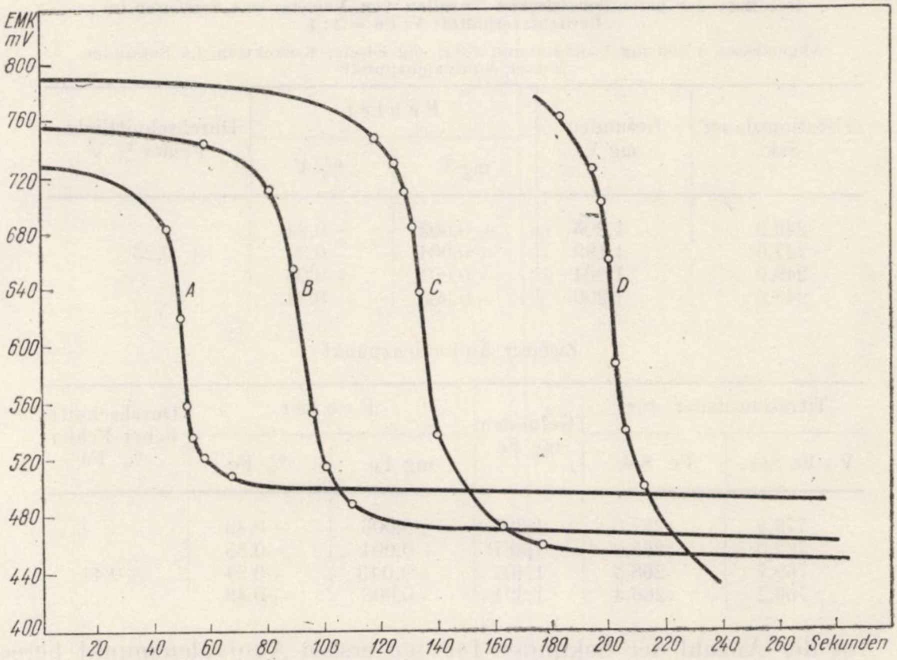


Bild 4. — Potentiometrische Titrationskurven bis zum ersten Äquivalenzpunkt bei der coulometrischen Titration von Vanadin neben Eisen in verschiedenen Verhältnissen. *X*-Achse, Titrationsdauer in Sekunden; *Y*-Achse, EMK des Elementes der Indikationselektrode mit einer gesättigten KE in mV. *A*, 0,1470 mg V, 136,8 mg Fe; V: Fe≐1: 1000. — *B*, 0,2480 mg V, 25,96 mg Fe; V: Fe≐1: 100. — *C*, 0,3640 mg V, 3,54 mg Fe; V: Fe≐1: 10. — *D*, 0,5360 mg V, 0,06 mg Fe; V: Fe≐10: 1.

Die angeführten Metallgehalte sind in 40 ml der Titrationslösung (0,4M-$TiCl_4$+ +7,5M-H_2SO_4) enthalten; die Intensität des Generationsstromes 5,033 mA.

Die Titrationsergebnisse wurden für die Verhältnisse V: Fe 10: 1, 1: 1, 1: 10, 1: 100, 1: 1000 untersucht. Der niedrigere Vanadingehalt wurde genauer untersucht als der höhere, dies erfolgte in Anbetracht der praktischen

Bedeutung. Für jedes Verhältnis wurden vier Titrationen vorgenommen (Bild 4).

Die Ansicht der Ergebnisse der potentiometrischen Titration für das Verhältnis V: Fe = 1: 1 gibt Tabelle 1 an. Übersicht der Resultate sind in Tabelle 2.

Tabelle 1

Resultate der potentiometrischen Titration von Vanadat und Ferrieisen im Gewichtsverhältnis V: Fe = 1: 1

Abgemessen 1,203 mg Vanadin und 1,391 mg Eisen; Korrektion 3,4 Sekunden

Erster Äquivalenzpunkt

Titrationsdauer Sek.	Gefunden mg V	Fehler		Durchschnittlicher Fehler % V
		mg V	% V	
249,2	1,206	+ 0,003	+ 0,24	± 0,23
247,6	1,199	− 0,004	− 0,34	
249,0	1,204	+ 0,001	+ 0,08	
248,0	1,200	− 0,003	− 0,24	

Zweiter Äquivalenzpunkt

Titrationsdauer für		Gefunden mg Fe	Fehler		Durchschnittlicher Fehler % Fe
V+Fe Sek.	Fe Sek.		mg Fe	% Fe	
772,2	267,0	1,397	+0,006	+0,43	±0,44
767,0	265,0	1,387	−0,004	−0,35	
769,7	268,3	1,402	+0,013	+0,94	
769,2	266,4	1,394	+0,006	+0,43	

Aus der Anzahl der Sekunden für den ersten Äquivalenzpunkt berechneten wir die Vanadin-Äquivalente und aus diesen dessen Prozentgehalt im Gemisch; die Anzahl der Sekunden des zweiten Äquivalenzpunktes gab die Gesamtzahl der Eisen- und Vanadinäquivalente an. Aus den Prozentgehalten wurde in beiden Fällen der relative Fehler der Bestimmung der einzelnen Metalle und der durchschnittliche Fehler der Bestimmung für das jeweilige Verhältnis berechnet, in welchem die einzelnen Metalle vorlagen.

Titration mit amperemetrischer Indikation. Die Titration mit amperemetrischer Indikation gelingt unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die potentiometrische Titration. Die Indikationsanode hat eine Oberfläche von 2,5 cm^2 und die Kathode 4,5 cm^2. Die Spannung des Indikationsstromes von 0,1 V wurde mittels Potentiometers abgezweigt. Die Titrationskurve ist in Bild 5 Kurve A dargestellt.

Den Indikationsmechanismus stellen wir uns derart vor, daß bei Gegenwart von Ti^{4+}-Ionen die VO_2^+-Ionen an der Kathode und die Cl^--Ionen an der Anode depolarisiert werden. Da die Konzentration des VO_2^+-Ions abnimmt, und die entstehenden VO^{2+}-Ionen an der Kathode in Gegenwart von VO_2^+

stabil sind, sinkt auch die Intensität des Polarisationsstromes bis zum ersten Äquivalenzpunkt. Nach dessen Überschreitung beginnt die Intensität des Polarisationsstromes zuzunehmen, weil die durch Titration entstehenden V^{3+}-Ionen depolarisiert werden. Für diese Vorstellung spricht auch die Form dieses Abschnittes der Titrationskurve, die in der Nähe des zweiten Äquivalenzpunktes einen beinahe zu der *X*-Achse parallelen Verlauf aufweist, da die V^{3+}-Konzentration praktisch nicht anwächst. Nach Erreichen des zweiten Äquivalenzpunktes steigt die Intensität des Indikationsstromes wieder. Dies erfolgt wahrscheinlich deshalb, weil es sich an der Kathode um die Depolarisierung der durch die weitere Titration gebildeten V^{2+}-Ionen handelt.

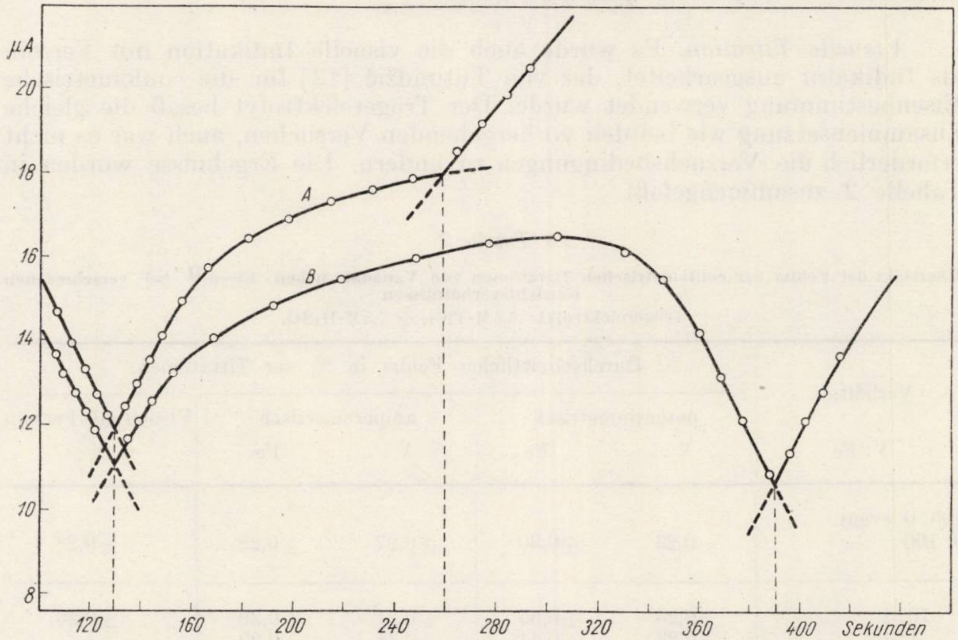


Bild 5. — Amperemetrische Titrationskurven bei der coulometrischen Titration von Vanadin und Eisen. *Y*-Achse, Intensität des Indikationsstromes in μA; *X*-Achse, Titrationsdauer in Sekunden. *A*, 0,6366 mg V, erster Äquivalenzpunkt 130,0 Sek., Zeit für Vanadinmenge; — *B*, 0,6250 mg V+0,6980 mg Fe, zweiter Äquivalenzpunkt 393,0 Sek. (393—2 130)=133 Sek., Zeit für Eisenmenge. Volumen der Titrationslösung 40 ml; Trägerelektrolyt: 0,4M-$TiCl_4$+7,5M-H_2SO_4; Intensität des Generationsstromes 9,042 mA; Polarisationsspannung 0,1 V.

In Anwesenheit von Fe^{3+}-Ionen erreicht die Intensität des Polarisationsstromes ein Maximum vor dem zweiten Äquivalenzpunkt und fällt dann rasch ab. (Bild 5, Kurve B). Dies wird dadurch verursacht, daß bei der Titration vor dem zweiten Äquivalenzpunkt an der Kathode nicht nur V^{3+} sondern auch Fe^{3+}-Ionen depolarisiert werden. Die Konzentration der V^{3+}-Ionen steigt und damit wächst auch der betreffende Polarisationsstrom zu einem bestimmten Wert, aber die Konzentration der Fe^{3+}-Ionen nimmt durch die Titration ab, wodurch der Gesamtpolarisationsstrom absinkt. Nach Erreichen des zweiten Äquivalenzpunktes steigt die Kurve des Polarisationsstromes in Folge der weiteren Depolarisierung von V^{3+}-Ionen an. Die hier vorgelegte Erklärung wurde jedoch nicht experimentell untersucht. Die Titrationsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Visuelle Titration. Es wurde auch die visuelle Indikation mit Ferroin als Indikator ausgearbeitet, der von Tutundžič [12] für die coulometrische Eisenbestimmung verwendet wurde. Der Trägerelektrolyt besaß die gleiche Zusammensetzung wie bei den vorhergehenden Versuchen, auch war es nicht erforderlich die Versuchsbedingungen zu ändern. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Übersicht der Fehler der coulometrischen Titrationen von Vanadat neben Eisen^{III} bei verschiedenen Gewichtsverhältnissen

Trägerelektrolyt: 0,4M-$TiCl_4$ + 7,5M-H_2SO_4

Verhältnis	Durchschnittlicher Fehler in % der Titrationen				
	potentiometrisch		amperemetrisch		Visuell mit Ferroin
V: Fe	V	Fe	V	Fe	V
100: 0 event 0: 100	±0,23	±0,30	±0,27	±0,28	±0,28
10: 1	±0,26	±0,55	±0,21	±0,29	±0,26
1: 1	±0,23	±0,44	±0,31	±0,29	—
1: 10	±0,25	±0,57	±0,21	±0,22	±0,23
1: 100	±0,56	*)	±0,29	*)	±0,53
1: 1000	±2,9	*)	±3,0	*)	—

*) nicht bestimmt wegen zu langer Titrationsdauer.

Einfluß von Mangan. In legierten Stählen ist jedoch auch Mangan anwesend. Bei der Herstellung deren Lösung für die coulometrische Vanadin- und Eisenbestimmung ist es möglich zu gewährleisten, daß in dieser ein Mangan^{II}-salz anwesend ist. Wir überzeugten uns davon, daß unter den ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen die Anwesenheit von 110—220 mg Mn in Form von Mangan-(2)-sulfat in 40 ml der Titrationslösung nicht stört. Der Durchschnittsfehler von ± 0,25% zeigt, daß die Titration von Vanadin nicht durch Mangan-(2)-salze beeinflußt wird (Tabelle 3).

Bestimmung des Vanadins in Ferrovanadin. Die beschriebene Methode wurde an der Vanadinbestimmung in Ferrovanadin geprüft. Gemäß der Anleitung [29] wurden 0,4940 g Probe eingewogen, in 50 ml Schwefelsäure d 1,490 gelöst, durch Zusatz von 50 ml einer 20%igen Ammoniumpersulfatlösung oxydiert, dessen Überschuß durch 10 Minuten Kochen zersetzt wurde.

Tabelle 3

Einfluß von Mangan-(2)-sulfat auf die coulometrische Titration von Vanadat mit visueller Indikation

Trägerelektrolyt: 7,5M-H_2SO_4 + 0,4M-$TiCl_4$ 40 ml der titrierten Lösung enthalten 1,203 mg Vanadin und die angegebene Menge des Mangans Intensität des Generationsstromes 9,042 mA

mg Mn	Dauer der Titration Sek.	Gefunden	Fehler*)		Durchschnittlicher Fehler
		mg V	mg V	% V	% V
110	249,1	1,206	+0,003	+0,24	±0,25
110	247,5	1,199	−0,004	−0,34	
220	249,2	1,205	+0,002	+0,18	
220	248,1	1,201	−0,003	−0,24	

*) Wie der Titrationsfehler zeigt, besitzt die Anwesenheit von Mangan keinen Einfluß auf die Titration.

Nach dem Erkalten wurde tropfenweise eine 2,5% ige Kaliumpermanganatlösung bis zur Rotfärbung zugesetzt. Nach 1 Minute Einwirkung wurde der Permanganatüberschuß durch langsames tropfenweises Zusetzen von 1%iger Oxalsäurelösung und Rühren bis zur Entfärbung zerstört. Die erhaltene Lösung wurde in einem 250 ml Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde das in Tabelle 4 angeführte Volumen für die Titration abgemessen.

Tabelle 4

Vanadinbestimmung in Ferrovanadin durch visuelle coulometrische Titration mit Ferroin

Die Trägerelektrolytlösung 0,4M-$TiCl_4$ + 7,5M-H_2SO_4; Generationsstrom 9,042 mA

Probelösung pipettiert	Das pipettierte Volumen enthält	Titrationsdauer	Gefunden		Nach der Standardmethode enthält die Probe
ml	mg V	Sek.	mg V	% V	
1,000	1,976	330,6	1,578	80,02	80,57 % V 0,026 % P 1,20 % Al 0,024 % S 0,11 % Mn 0,01 % Cu 0,08 % C 0,4 % Si
		331,8	1,584	80,17	
		331,2	1,581	80,00	
0,500	0,988	165,9	0,792	80,15	
		166,9	0,797	80,48	
		166,5	0,795	80,46	

Die Analysenresultate zeigen, daß die ausgearbeitete Methode Ergebnisse mit einem analytisch annehmbaren Fehler liefert. Das Verfahren eignet sich für die Praxis, da die gesamte Analyse von der Einwaage der Probe an bis zum Erhalten der Ergebnisse nur etwa 1 Stunde erfordert.

Lehrstuhl für analytische Chemie,
Chemisch-technologische Hochschule Prag

Eingegangen am 9. Januar 1962

LITERATUR

1. **Oelsen** W., **Göbbels** P., Stahl u. Eisen, **69**, 33 (1949).
2. **Furman** N. H., **Reilleý** C. N., **Cooke** W. D., Analyt. Chem., **23**, 1665 (1951).
3. **Malmstadt** H. V., **Roberts** C. B., Analyt. Chem., **27**, 741 (1955).
4. **Monnier** D., **Zwahlen** P., Helv. chim. acta, **39**, 1865 (1956).
5. **Kennedy** J. H., **Lingane** J. J., Anal. chim. acta, **18**, 240 (1958).
6. **Bard** A. J., **Lingane** J. J., Anal. chim. acta, **20**, 581 (1959).
7. **Phillips** S. L., **Kern** D. M., Anal. chim. acta, **20**, 295 (1959).
8. **Davis** D. G., **Lingane** J. J., Anal. chim. acta, **18**, 245 (1958).
9. **Furman** N. H., **Cooke** W. D., **Reilley** C. N., Analyt. Chem., **23**, 945 (1951).
10. **MacNevin** W. M., **Baker** B. B., Analyt. Chem., **24**, 986 (1952).
11. **Arthur** P., **Donahue** J. F., Analyt. Chem., **24**, 1612 (1952).
12. **Tutundžič** P. S., **Mladenovič** S., Anal. chim. acta, **12**, 390 (1955).
13. **Malmstadt** H. V., **Roberts** Ch. B., Analyt. Chem., **28**, 1412 (1956).
14. **Schmid** R. W., **Reilley** Ch. N., Analyt. Chem., **28**, 520 (1956).
15. **Edwards** K. W., **Kern** D. M., Analyt. Chem., **28**, 1876 (1956).
16. **Lüdering** H., Arch. Eisenhüttenw., **29**, 173 (1958).
17. **Dilts** R. V., **Furman** N. H., Analyt. Chem., **27**, 1596 (1955).
18. **Lingane** J. J., **Kennedy** J. H., Anal. chim. acta, **15**, 294 (1956).
19. — Anal. chim. acta, **15**, 465 (1956).
20. **Myers** R. J., **Swift** E. H., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1047 (1948).
21. **Sease** J. W., **Niemann** C., **Swift** E. H., Analyt. Chem., **19**, 197 (1947).
22. **Vanino** S., *Handbuch der präparativen Chemie*. I. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1921, S. 649.
23. **Bishop** E., **Crawford** A. B., Analyst., **75**, 273 (1950).
24. **Verma** M. R., **Bhuchar** V. M., J. Sci. Ind. Res., *14 B*, 19 (1955) durch **Kolthoff** J.M R. **Belcher**, *Volumetric Analysis*, III. Bd., Interscience Publ., New York, 1957, S. 342.
25. **Ramsey** J. B., J. Amer. Chem. Soc., **49** 1138 (1927).
26. **Brandt** L., Chem. Ztg., **40**, 605, 631 (1916).
27. **Каржакин** Ю. В., **Ангелов** И. И., *Чистые химические реактивы*. Moskau, Госхимиздат, 1955, S. 523.
28. **Tomíček** O., *Chemical Indicators*. Butterworth Scientific Publications, London, 1951, S. 177.
29. **Dražil** A., **Chaloupka** K., **Korecký** J., ***Rozbory ferroslitin, speciálních slitin a přísadních hmot ocelárenských***. SNTL, Prag, 1954, S. 133.

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖЭЛЕКТРОДНОЙ ЕМКОСТИ В РАСПЛАВАХ

Ю. К. ДЕЛИМАРСКИЙ, А. В. ГОРОДЫСКИЙ и Э. В. ПАНОВ
(Киев)

Предлагается метод полуэмпирического анализа кривых заряжения. Метод позволяет определить межэлектродную емкость, без каких-либо знаний о кинетике процесса. Емкость определяется либо из кривых заряжения, либо из наклона касательной к кривой. Описанный метод применялся для исследования некоторых расплавленных хлоридов щелочных металлов на твердых электродах.

Межэлектродная емкость и строение двойного слоя являются важными факторами, определяющими кинетику электродного процесса. Измерение межэлектродной емкости производится в основном тремя группами методов: с помощью переменного тока, с помощью электрокапиллярных кривых и при зарядке электрода постоянным током. Два первых метода нашли применение при исследовании расплавленных электролитов [1], [2]. Заряжение электрода постоянным током к расплавам не применялось, хотя теоретические и практические основы метода известны [3] и неоднократно усовершенствованы [4], [5].

Несколько ограниченное применение хронопотенциометрического определения межэлектродной емкости объясняется тем, что для расчета кривых заряжения необходимо знание кинетики электродного процесса. Обычно расчет кривых заряжения производится на основе теории замедленного разряда ионов. Поскольку кинетика электродных процессов в расплавах изучена недостаточно, в настоящей статье предлагается метод полуэмпирического расчета кривых заряжения, который не требует знания кинетики процесса.

Все электродные процессы можно разбить на три группы, в зависимости от формы поляризационных кривых.

Случай 1. При отсутствии электрохимической поляризации, например, в ячейке типа Sn (жд) | $\mathrm{S\ddot{n}}$ | Sn (жд), электродный процесс определяется прямой OA (рис. 1), отражающей только омическое падение напряжения в электролите. При подаче на электроды постоянного тока зарядка межэлектродной емкости не происходит, а весь ток расходуется на электролиз. Потенциал резко изменяется от нуля до значения iR (R — сопротивление ячейки). Система ведет себя как проводник первого рода (рис. 2 *а*).

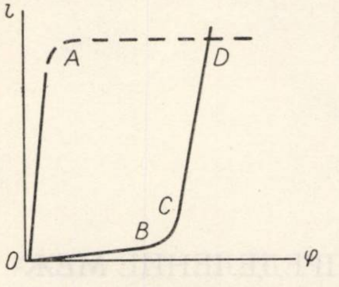


Рис. 1. — Поляризационные кривые.

Случай 2. При наличии поляризационных явлений на электроде процесс отражается кривой $OBCD$, (рис. 1), отражающей сдвиг потенциала под током от первоначального значения. При небольших токах (участок OB) зависимость между током электролиза (фарадеевским током i_Φ) и потенциалом φ практически прямолинейна

$$i_\Phi = K \cdot \varphi \tag{1}$$

(K — коэффициент пропорциональности).

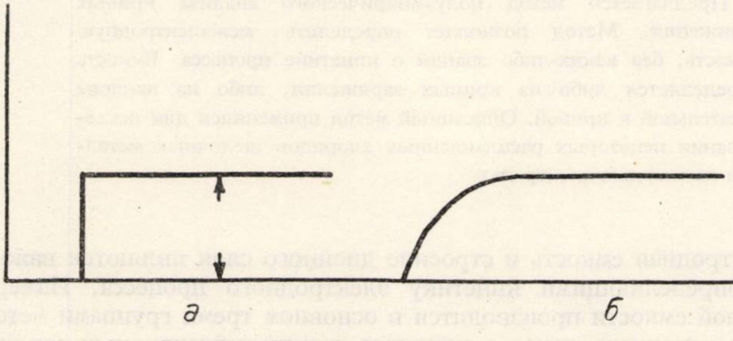


Рис. 2. — Хронопотенциометрические кривые.

Общий ток i_K, принудительно заданный на ячейку, состоит из фарадеевского (i_Φ) и емкостного (i_c) токов

$$i_K = \text{const.} = i_\Phi + i_c\,. \tag{2}$$

Первый определяется уравнением (1), второй — зависимостью

$$i_c = C\,\frac{d\varphi}{dt}\,. \tag{3}$$

Таким образом,

$$t = C \int \frac{d\varphi}{i_K - K\varphi} + \text{const.}, \tag{4}$$

$$t = -\frac{C}{K} \ln\,(i_K - K\varphi) + \text{const.} \tag{5}$$

В конце процесса зарядки весь ток i_K расходуется на электролиз, т.е.

$$i_K = K \cdot \varphi_K\,, \tag{6}$$

где φ_K — потенциал, до которого зарядился электрод. Отсюда

$$t = \text{const.} - C\,\frac{\varphi_K}{i_K}\ln\,(\varphi_K - \varphi). \tag{7}$$

Таким образом, из наклона прямой $t = f\,[\ln\,(\varphi_K - \varphi)]$ вычисляется величина межэлектродной емкости.

Можно также проводить определения по наклону касательной к кривой заряжения, т.е. по производной $\dfrac{d\varphi}{dt}$. Из (2), (3) и (6) следует, что для любой величины φ

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{i_K\left(1 - \dfrac{\varphi}{\varphi_K}\right)}{C} \tag{8}$$

и для $\varphi = 0$

$$\left.\frac{d\varphi}{dt}\right/_{\substack{\varphi=0\\ t=0}} = \frac{i_K}{C}\,. \tag{9}$$

Случай 3. Процесс отражается кривой $OBCD$ (рис. 1). Рассматривается участок BCD. С достаточной степенью приближения можно считать

$$\varphi = \text{const.} - b \cdot \ln\, i_\Phi \tag{10}$$

или

$$\varphi = a - b\,\ln\frac{i_\Phi}{i_K} \tag{11}$$

(a и b — постоянные),

$$i_\Phi = i_K \cdot \exp.\left(\frac{a - \varphi}{b}\right). \tag{12}$$

Согласно (2), (3), (12),

$$t = \frac{C}{i_K}\int\frac{d\varphi}{1 - \exp.\left(\dfrac{a - \varphi}{b}\right)} + \frac{C \cdot b}{i_K}\ln\text{const.} \tag{13}$$

$$t = -\frac{C \cdot b}{i_K}\ln\frac{\exp\left(\dfrac{a-\varphi}{b}\right)}{1 - \exp\left(\dfrac{a-\varphi}{b}\right)} + \frac{C \cdot b}{i_K}\ln\ \text{const.} \tag{14}$$

При $t = 0$ $\varphi = 0$

$$\ln \text{const.} = \ln \frac{\exp\left(\frac{a}{b}\right)}{1 - \exp\left(\frac{a}{b}\right)}. \tag{15}$$

Таким образом,

$$t = \frac{C}{i_K}\left[\varphi + b \cdot \ln \frac{1 - \exp\left(\frac{a-\varphi}{b}\right)}{1 - \exp\left(\frac{a}{b}\right)}\right]. \tag{16}$$

Измерения проводятся следующим образом. Заданный ток (постоянное напряжение через большое сопротивление), измеряемый микроамперметром, подается на катод и анод. Изменение потенциала катода во времени измеряется относительно неполяризуемого электрода сравнения. Этот электрод располагается в ячейке со стороны катода возможно дальше от силовых электрических линий между катодом и анодом, чтобы сравнительный электрод не фиксировал омическое падение напряжения в электролите. Между измерениями анод и катод автоматически замыкаются накоротко для деполяризации.

Хронопотенциометрические кривые снимаются для различных значений i_K, причем для каждой кривой фиксируется также величина φ_K. Из

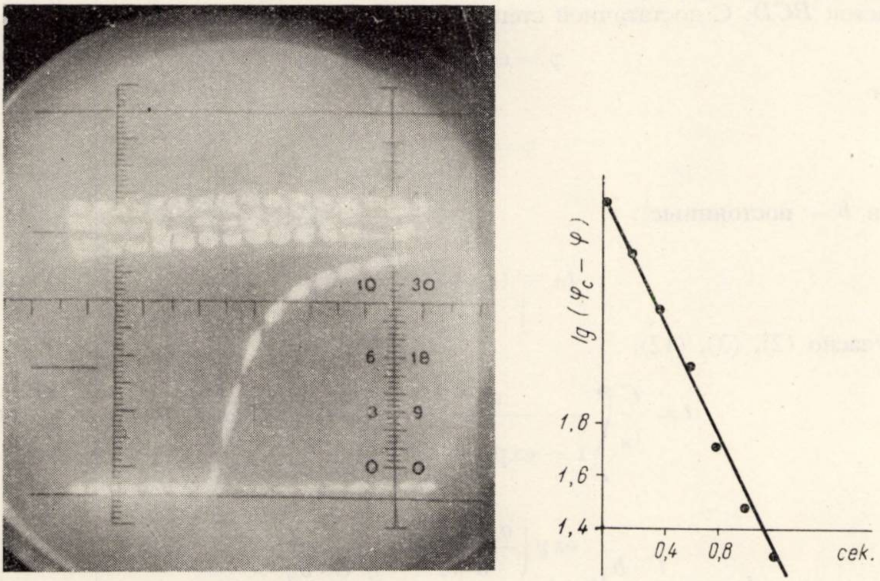


Рис. 3. — Хронопотенциометрическая кривая и расчет ее по формуле (7) для хлористого натрия при силе тока 0,2 ма, температуре 810 С; чувствительность осциллографа по вертикали 9 мв/мм шкалы.

полученной таким образом функции $i_K = F(\varphi_K)$ или, что то же самое, $i_\varphi = F(\varphi)$ находим величину κ или величину a и b для всех кривых.

Другой метод вычисления заключается в измерении наклона касательной к кривой заряжения при $t = 0$. Этот метод может применяться совершенно без учета функции $F(\varphi)$.

В самом деле,

$$i_K = \text{const.} = F(\varphi) + C\frac{d\varphi}{dt}, \tag{17}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{i_K - F(\varphi)}{C}. \tag{18}$$

Поскольку для всех возможных случаев $F(0) = 0$, то

$$\left.\frac{d\varphi}{dt}\right|_{\substack{\varphi = 0 \\ t = 0}} = \frac{i_K}{C}, \tag{19}$$

что является весьма простым и удобным методом определения.

Описанный метод применялся нами для определения емкости в расплавах хлористых калия, натрия и лития при 800°C на платиновых электродах. Для записи хронопотенциометрических кривых служил катодный осциллограф постоянного тока с длительным послесвечением экрана и с наибольшим временем развертки 15 сек. Пример осциллограммы и расчета ее по формуле (7) приведен на рис. 3. Все кривые заряжения имеют форму, приведенную на рис. 2 *б*. Полученные данные приведены в таблице в миллифарадах на квадратный сантиметр.

Расплав	Потенциал мв			
	100	200	300	400
KCl	1,36	1,56	1,72	1,90
NaCl	—	2,40	1,68	1,24
LiCl	—	1,56	2,04	2,10

Академия Наук Украинской ССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Представлена в редакцию 7 июля 1961 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Laitinen, R. Osteryoung, J. Electrochem. Soc., **102**, 598 (1955).
2. Ю. П. Никитин, О. А. Есин, Докл. АН СССР, **107**, 847 (1956), **111**, 133 (1956).
3. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, Журн. физ. хим., **13**, 605 (1939).
4. В. И. Кравцов, Журн. физ. хим., 31, 2629 (1957).
5. В. М. Хейфец, А. Б. Шейнин, Журн. физ. хим., **33**, 1945 (1959).

NEUE KOMPLEXVERBINDUNGEN UND IHRE ANALYTISCHE VERWERTUNG, NAMENTLICH ZUR REINHEITS- UND FABRIKATIONSKONTROLLE EINIGER ARZNEIMITTEL

VON

J. DICK

Es wurden neue und bekannte Komplex- bzw. Chelatverbindungen auf Struktur, Wirkungsmechanismus und analytische Verwertung untersucht, letztere namentlich für die Praxis der Kontroll- und Betriebslaboratorien.

Die wichtigsten dieser Verbindungen gehören der Metall-Dilituratreihe, der Arsen-10-Molybdensäure, der Metallkomplexreihe des Pyridins und der Pyrazolon- bzw. 4-Amino-antipyrinreihe an. Es werden Schnellverfahren zur Bestimmung verschiedener Elemente und der Antipyretika und Analgetika der 4-Amino-antipyrinreihe, nebst Erläuterung des Wirkungsmechanismus letzterer u. a. beschrieben.

In einer umfangreichen Versuchsreihe wurden Herstellungs- und Konstitutionsfragen neuer und bekannter Komplex- bzw. Chelatverbindungen und ihrer Verwendung als Grundlage analytischer Schnellverfahren zur Bestimmung verschiedener Elemente, organischer Basen u. a. verfolgt, namentlich für die Praxis der Kontroll- und Betriebslaboratorien.

Zu diesem Zwecke wurden schwerlösliche und beständige Komplex- bzw. Chelatverbindungen herangezogen, die sich nach einem, von uns vor vielen Jahren beschriebenen Verfahren zu einem geeigneten Auswaschen, Schnelltrocknen und zu direkter Auswage eignen [1]. Nach mehrseitigem Prüfen [2] und laut Werken von internationalem Umlauf, bürgerte sich dieses Verfahren in der analytischen Praxis weitgehend ein.

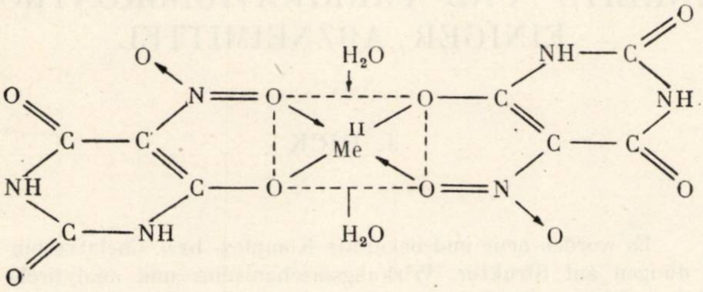
So wurden Metall-Diliturate als Grundlage zu neuen gewichtsanalytischen Schnellverfahren und zwar zur Bestimmung des Cu, Cd, Co, Ni, Fe^{2+}, Mn und Tl herangezogen. Für Cu, Cd, Co und Ni konnten auch Halbmikrobestimmungsmethoden ausgearbeitet werden, zumal die Empfindlichkeit der betreffenden Reaktionen 0,5—1,5 γ/cm^3 beträgt [3—11].

Die Verfahren, obzwar nur mäßig spezifisch, sind genau und leicht ausführbar. Sie gewähren auch einige Trennungen, wie Fe^{2+} und Fe^{3+} von Mn. Die Niederschläge werden als solche in der Form von

$$[C_4H_2O_5N_3]_2Me^{II} \cdot 8H_2O$$

ausgewogen.

Nebst der Herstellung mehrerer, bis jetzt unbekannter Diliturate, wurde auch ihre Struktur geklärt. Es wurde bewiesen, daß die Metallverbindungen der 5-Nitrobarbitursäure (Diliturate) eine Chelatstruktur von folgender allgemeiner Formel besitzen:

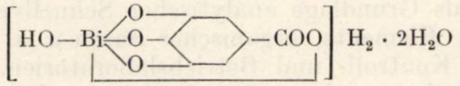


Sie kristallisieren alle mit 8 Molekülen H_2O, von denen sie beim Trocknen 6 Moleküle leicht verlieren, was ebenfalls auf ihre Spiranstruktur deutet.

In weiteren Arbeiten haben wir zur Bestimmung des As ein gewichtsanalytisches Schnellverfahren beschrieben, das auf dem Abscheiden und direkter Auswage eines neuen, neutralen Ammoniumsalzes der Arsen-10-Molybdensäure mit sehr hohem Molekulargewicht 1809,3 und 4,14% Arsengehalt beruht [12]:

$$[AsO(MoO_7)_5]\ (NH_4)_7 \cdot 4H_2O.$$

Zur Bestimmung des Bi^{3+} wird ein Schnellverfahren auf gewichtsanalytischem Wege beschrieben, das auf einer direkten Auswage der Galo-monohydroxobismutsäure



beruht, eine Formulierung, für die gewisse Voraussetzungen gegenüber der basischen Bismutgallatformel sprechen.

Das Verfahren ist genau, verhältnismäßig selektiv — es stören lediglich Hg, Sb, Ag — und leistet zur Trennung des Bi von Pb besonders in Legierungen gute Dienste [13].

Zum Nachweis und zur Bestimmung von $Cr_2O_7^{2-}$ in Anwesenheit von CrO_4^{2-} beschrieben wir ein Schnellverfahren, das auf der selektiven Abscheidung des $Cr_2O_7^{2-}$-Ions als Nickel-bichromattetrapyridin:

$$[Ni(C_5H_5N)_4]\,Cr_2O_7$$

und dessen direkter Auswage beruht. CrO_4^{2-} werden mit Ni^{2+} und Pyridin — gleichgültig in welchem Verhältnis sie vorhanden sind — nicht gefällt und im Filtrat als $BaCrO_4$ nach einem Schnelltrocknen ohne Glühen des Niederschlages bestimmt [14].

In einer umfangreichen Versuchsreihe, in der die Synthese von Metallkomplexverbindungen antipyretischer und analgetischer Arzneimittel aus der Pyrazolonreihe, die Aufklärung ihrer Konstitution, wie auch das Verhältnis zwischen Wirkungsweise und Chelatstruktur einiger Antipyretika mit verwandter Zusammensetzung verfolgt wurde, ließen sich auch die theoretischen Grundlagen völlig spezifischer Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung dieser Arzneimittel festlegen.

Die Selektivität dieser Methoden, die bis jetzt durch kein anderes Verfahren erreicht werden konnte, ist durch den Unterschied der Fähigkeit dieser Arzneimittel, Chelate zu bilden, bedingt.

So kann von den untersuchten Verbindungen des Pyramidons, als die beständigste und unlöslichste von ihnen, das Nickel-rhodanchelat

$$[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2](SCN)_2$$

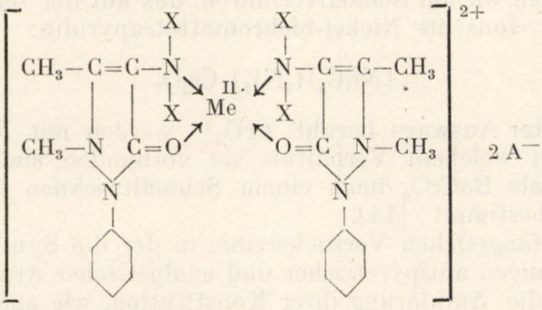
zum spezifischen Nachweis und zur Bestimmung des Pyramidons herangezogen werden. Es ermöglicht den Nachweis und die Bestimmung des Pyramidons in Anwesenheit sämtlicher Arzneimittel, die es in der Rezeptur oder in Spezialpräparaten am häufigsten begleiten, wie Antipyrin, Novalgin, Melubrin, Coffein und Salze, Coff. Natr. Benz., Codein und Salze, Dionin, Papaverin, Heroin, sowie die übrigen Antipyretika und Analgetika, Alkaloiden der Solanaceen, Barbiturreihe, Butazolidin, Novocain, Sulfamiden u.a. Diese Begleitstoffe des Pyramidons gehen mit Ni^{2+} und SCN^- keine Reaktion ein, oder sie bilden lösliche Komplex- bzw. Chelatverbindungen.

Nebst der hohen Selektivität ist das Schnellverfahren genau und kann auf gewichtsanalytischem [15], chelatometrischem [16] und maßanalytischem Wege [17] ausgeführt werden.

Chelatverbindungen aus der Reihe $[Me^{II}Pyr_2]\,(SCN)_2$ ermöglichten auch die gewichtsanalytische Schnellbestimmung von Cd^{2+} und Ni^{2+}, doch sind diese Verfahren weniger spezifisch [18] — [19]. Versuche zur Co-Bestimmung sind im Gange.

Was die Konstitution der Metallkomplexe des Pyramidons bzw. der Antipyretika und Analgetika aus der 4-Amino-antipyrinreihe betrifft, betrachten wir diese als Chelatverbindungen mit zweizähnigen Liganden. Dies betrifft die Metallkomplexe des Pyramidons, 4-Amino-antipyrins, 4-Methylamino-antipyrins, Benzylidenamino-antipyrins als Zwischenprodukt, u.a., ferner die unbeständigen Metallkomplexe des Novalgins und Melubrins, bis jetzt zum Teil unbekannte Koordinationsverbindungen.

Die Konstitution dieser Chelate ist folgende:



wo Me = ein Übergangsmetall mit der Koordinationszahl 4, wie Ni, Co, Cu, Cd, Zn,

X = H, CH_3 u. a.

A = Cl, Br, J, SCN, NO_3, ClO_4 u. a.

Als Metallchelate des Pyramidons wurden bis jetzt nur die von Riabtschikow und Terentewa erhaltenen Komplexverbindungen der Seltenen Erden [20] betrachtet und zwar von Martell und Calvin, obgleich in solchen Fällen einfache Komplexe von Chelaten mitunter nur durch Isolierungs- und Analysenschlüsse unterschieden werden können [21].

Die Struktur der übrigen, zum Teil unbekannten Verbindungen der 4-Amino-antipyrinreihe wurde bei dieser Gelegenheit zum erstenmal untersucht.

Andererseits ermöglichte uns die Tatsache, daß das Antipyrin — im Gegensatz zu vagen Andeutungen der Literatur — zur Chelatbildung unfähig ist [21] und seine Metallverbindungen als einfache Komplexe angesprochen werden müssen, die Ausarbeitung eines völlig spezifischen Verfahrens zu seinem Nachweis, zu der Bestimmung und Trennung von den häufigsten Begleitstoffen.

Das Verfahren beruht auf dem Abscheiden des Antipyrins als Eisenantipyrinrhodankomplex mittels Fe^{3+} und SCN^-, mit der Konstitution

$$[Fe(C_{11}H_{12}N_2O)_3](SCN)_3 \text{ oder } [Fe(C_{11}H_{12}N_2O)_6][Fe(SCN)_6]$$

durch Bildung eines Ferri-hexarhodanidanions und Ferri-hexaantipyrinkations und direkter Auswage desselben.

Pyramidon bildet unter gleichen Bedingungen eine verhältnismäßig leichtlösliche Verbindung und die übrigen Arzneimittel, die das Antipyrin in der Rezeptur oder in Spezialpräparaten am häufigsten begleiten, bilden entweder keine Komplex- bzw. Chelatverbindungen, oder sie sind leicht löslich. So kann das Antipyrin mit diesem Verfahren in Anwesenheit von Pyramidon, Amino-antipyrin, Methylamino-antipyrin, Novalgin, Melubrin und sämtlicher bei der Bestimmung des Pyramidons aufgezählten Arzneimittel, also der übrigen Antipyretika und Analgetika, Diuretika u. a. nachgewiesen und bestimmt werden [22].

Das Antipyrin konnte auf derselben Grundlage auch auf komplexometrischem und maßanalytischem Wege bestimmt werden, Verfahren, die in Kürze veröffentlicht werden.

Auf Grund der gleichen Komplexverbindung: $[Fe.Antp_3](SCN)_3$ kann übrigens auch das Fe^{3+} durch direkte Auswage bestimmt werden [23]. Das Verfahren ist verhältnismäßig spezifisch und ermöglicht das Trennen des Fe^{3+} von anderen Elementen, namentlich von Al, Cr, Mn, Ti und Si. Es stören lediglich Cu, Sn und Zn.

Das Verfahren zur Bestimmung des Pyramidons und Antipyrins wird bereits in den Kontroll- und Betriebslaboratorien und das des Eisens bereits auch im Ausland angewendet.

Wir nehmen an, daß die Fähigkeit zur Chelatbildung mit dem Wirkungsmechanismus der Antipyretika der Pyrazolon- bzw. 4-Amino-antipyrinreihe in Zusammenhang gebracht werden kann. So dürfte die bedeutend stärkere Wirkung des Pyramidons im Vergleich mit Antipyrin zum Teil die Folge der Chelatbildungseigenschaft des ersteren sein. Das Pyramidon könnte ein Spurenmetall (Cu) als Chelat von einer bestimmten Stabilität, an die intrazellulare Stelle einer biochemischen Verletzung überführen. Es könnte damit die Senkung des Kupferspiegels im Plasma, nach der bekanntlichen Hypercuprämie bei Fieber, oder die Wirkung der Salicylderivate als Antirheumatika und die analgetische und antipyretische Spätwirkung ihrer, durch Substitution der Hydroxyl-Gruppe erhaltenen Abkömmlinge erklärt werden. Diese Hypothese könnte auch andere physiologische Eigenschaften erläutern, namentlich den Wirkungsmechanismus der Abbauprodukte des Vitamins B_{12}, Vorstufen mit Vitamin B_{12}-Wirkung (5-6-Dimethyl-benzimidazol und 4-5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin), die als Co-Überträger betrachtet werden könnten.

Vor kurzem beschrieben wir neue Metall-rhodanchelate aus der 4-Amino- und 4-Methylamino-antipyrinreihe [24]. Es wurde gezeigt, daß auch Melubrin und Novalgin nach der Abspaltung der Methansulfonsäuregruppe, 4-Amino- und 4-Methylamino-antipyrinchelate bilden.

Das Amino-antipyrin bildet in seiner Reihe erwartungsgemäß die beständigsten Metallchelate, da die Koordinationsfähigkeit sowohl des Stickstoffs, als auch des Sauerstoffs mit zunehmender Substitution abnimmt.

Von den hergestellten Metallchelaten des Amino-antipyrins, erwies sich das Nickel-rhodanchelat als das beständigste

$$[NiAm_2](SCN)_2$$

und wurde von uns als Grundlage zu seinem Nachweis und seiner Schnellbestimmung durch direkte Auswage verwertet. Die Affinität des Ni^{2+} ist zum $N > O$.

Eine weitere Rhodanchelatverbindung des Nickels und zwar des Methylamino-antipyrins

$$[Ni\,mAm_2](SCN)_2$$

kann zum Nachweis und zur Bestimmung des Methylamino-antipyrins und das Ni-Chelat des Benzylidenamino-antipyrins zum Nachweis des letzteren herangezogen werden.

Diese Verfahren können nebst jenen des Antipyrins und Pyramidons, namentlich in der Fabrikation von Antipyretika und Analgetika der 4-Amino-antipyrinreihe zur Betriebskontrolle — die heute noch gewissermaßen mangelhaft ist — und im allgemeinen zur Analyse der Pyrazolonderivate mit gutem Erfolg angewendet werden.

Akademie der RVR,
Forschungsstelle Timişoara

Eingegangen am 7. Dezember 1961

LITERATUR

1. J. Dick, Z. analyt. Chem., **77,** 352 (1929); **82,** 401 (1930).
2. A. A. Vassiljew, A. K. Sinkowskaja, Z. analyt. Chem., **89,** 262 (1932).
3. J. Dick, Fr. Mihai, Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara **4,** *1—2,* 67 (1957).
4. — Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **3,** *1—2,* 67 (1956).
5. — Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **4,** *1—2,* 73 (1957).
6. — Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **4,** *1—2,* 61 (1957).
7. J. Dick, C. Drugărin, Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **5,** *3—4,* 39 (1958).
8. — Studii cercet. şt. chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **7,** *1—2,* 21 (1960).
9. — Studii cercet. şt. chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **8,** *1—2,* 117 (1961).
10. J. Dick, Fr. Mihai, Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **4,** *3—4,* 91 (1957).
11. — Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **5,** *1—2,* 107 (1959).
12. J. Dick, Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **3,** *1—2,* 57 (1956).
13. J. Dick, Fr. Mihai, Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **2,** *1—4,* 97 (1955).
14. J. Dick, Studii cercet. şt. chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **5,** *3—4,* 33 (1958).
15. — Studii cercet. şt. chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **6,** *3—4,* 47 (1959); Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **4,** *1,* 99 (1959).
16. J. Dick, J. Ristici, Studii cercet. şt. chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **6,** *3—4,* 47 (1959).
17. — Farmacia, **9,** 525 (1961).
18. — Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **4,** *1—2,* 55 (1957).
19. — Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **4,** *3—4,* 87 (1957).
20. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Изв. Акад. Наук СССР, Отдел хим. наук, **1,** 44 (1949).
21. A. E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the metal chelate compounds.* New York, 1952.
22. J. Dick, Studii cercet. şt. chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **6,** *1—2,* 15 (1959).
23. — XV. Congr. Intern. de Quimica Pura e Aplicada, Lisboa, **3,** 1956; Studii cercet. şt., Acad. R.P.R., Timişoara, **4,** *1—2,* 47 (1957).
24. J. Dick, C. Drugărin, Studii cercet. şt. chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **8,** *3—4,* 205 (1961).

GENERAL CONSIDERATIONS ON NOVOLAC-SULPHONIC CATION EXCHANGE RESINS

BY

M. DIMA, I. SCONDAC and I. PETRARIU

A review of a series of six works is presented, concerning the study of novolac-sulphonic cation exchangers. The synthesis of novolac-sulphonic cation exchangers and some of their characteristic properties were studied. Theoretical considerations are made about the structural units of these cation exchangers.

1. SYNTHESIS OF NOVOLAC-SULPHONIC CATION EXCHANGERS [1]

The synthesis of novolac-sulphonic cation exchangers was performed by sulphonation of novolac followed by thermal condensation.

The sulphonation was effected with sulphuric acid, the ratios H_2SO_4: novolac being equal to 4: 1, 3: 1 and 2: 1 at a temperature of 145—150°C. Thermal condensation, gelification and reticulation of the sulphonated mass were made at 160°C, 180°C, 200°C and 220°C while the duration varied from 2—50 hours. In optimum conditions, cation exchangers with sulphonic exchange capacity K_{SO_3H} of 3.8—4.0 mval/g and total exchange capacity K_T of 4.0—4.3 mval/g were obtained. The contents in total sulphur (S_t) i.e. active sulphur (S_a) + inactive sulphur (S_i), varied according to the conditions of the synthesis between 8.16—13.64 per cent. The average value of the contents in inactive sulphur is 1.64 per cent and varies within very narrow limits with experimental conditions. The swelling coefficient varied between 2.0—0.38.

The following observations can be made about the 70 synthetized cation exchangers:

Increase of thermal condensation temperature extension of reaction time and reduction of the ratio H_2SO_4: novolac lead to cation exchangers with low indices concerning their exchange capacity, swelling coefficient and sulphur contents. In table 1, conditions of synthesis and some characteristics of novolac-sulphonic cation exchangers are given.

Table 1

Influence of temperature and time of thermal condensation on the novolac-sulphonic gel

Batch No.	Gravimetric ratio H_2SO_4: novolac	Time of condensation	Swelling coefficient K_u	Exchange capacity mval/g				Sulphur %	
				K_{SO_3H}	K_{COOH}	K_T	total S_t (Eschka)	active S_a	inactive S_i
H_2SO_4: novolac 4:1									
12	165	5	2.02	3.80	0.47	4.27	13.64	12.16	1.48
2	180	5	1.72	3.80	0.32	4.14	—	12.16	—
8	200	6	1.50	3.19	0.46	3.65	11.48	10.20	1.28
19	215	6	1.40	2.28	0.75	3.03	—	7.29	—
H_2SO_4: novolac 3:1									
49	160	4	1.58	3.68	0.33	4.01	—	11.77	—
51	160	8	—	3.67	0.33	4.02	13.46	11.74	1.72
52	160	11	1.00	3.69	0.30	3.99	—	11.80	—
53	160	24	0.92	3.61	0.34	3.95	—	11.55	—
54	160	50	—	3.52	0.35	3.87	12.72	11.26	1.46

2. TYPE AND NUMBER OF STRUCTURAL UNITS [2]

We admit that novolac has a linear structure of the following form: $H\,[C_6H_3(OH)CH_2]_n\;C_6H_4OH$, which under the action of sulphuric acid and heat treatment (reticulation) goes into novolac-sulphonic cation exchangers of the following form:

$$[-C_6H_2(OH)\,(SO_3H)CH_2-]_X\,[-C_6H_2(OH)\,(SO_2)CH_2-]_Y[-C_6H_3(OH)CH_2-]_W$$
$$[-C_6H_3(OH)COOH]_Z$$

The tridimensional reticulation of resin is made through $-SO_2$-groups from structural units Y, resulted by the action of sulphonic groups on neighbouring phenolic nuclei and also by the link C—C; the presence of carboxylic groups in Z units is due to the oxidizing action of sulphuric acid on methylenic chains in novolac. We attempt to calculate the relative number of X, Y, Z and W units of this macromolecular complex. Absolute values cannot be calculated because of the impossibility of determining the molecular weight of novolac-sulphonic cation exchangers which are tridimensionally reticulated insoluble resins. However, the relative number of X, Y, Z and W units for 100 units can be computed.

— The number of structural units X can be determined from the contents in active sulphur, i.e. from the sulphonic exchange capacity K_{SO_3H}.

— The number of structural units Y can be determined from the contents in inactive sulphur $-SO_2-$.

— The number of structural units Z can be determined from the carboxylic exchange capacity K_{COOH}.

— The number of structural units W that are not functional is determined as a difference.

— For calculating the number of X, Y, Z and W units out of 100 units, the number of structural units in 100 g cation exchanger must first be computed.

2.1. NUMBER OF STRUCTURAL UNITS X, Y, Z AND W IN 100 g CATION EXCHANGER

The calculation of these units is made using equations of the form:

$$(1) \qquad n_X = \frac{\%\,Sa}{32}$$

or

$$(1') \qquad n_X = 0.1.\,K_{SO_3H}$$

$$(2) \qquad n_Y = \frac{\%\,Si}{32}$$

$$(3) \qquad n_Z = 0.1.\,K_{COOH}$$

$$(4) \qquad n_W = \frac{g_W}{M_W}$$

Since the number of n_W units cannot be directly computed, it is necessary to make the calculation by weight for each of the structural units X, Y, Z and W.

The computation is effected after the equations of the form:

$$(5) \qquad g_X = n_X \cdot M_X$$

$$(6) \qquad g_Y = n_Y \cdot M_Y$$

$$(7) \qquad g_Z = n_Z \cdot M_Z$$

$$(8) \qquad g_W = 100 - |g_X + g_Y + g_Z|$$

It is obvious that:

$$(9) \quad g_X + g_Y + g_Z + g_W = 100$$

g_W being known, the value of n_W can be computed by means of the relation (4).

In equations (1—9) the following notations were used:

— n_X, n_Y, n_Z, n_W — number of structural units X, Y, Z and W for 100 g cation exchanger.
— % S_a, % S_i — % active sulphur, respectively inactive in 100 g cation exchanger.
— K_{SO_3H}, K_{COOH} — Sulphonic and carboxylic exchange capacities mval/g.
— g_X, g_Y, g_Z, g_W — Number of grams of structural units X, Y, Z, W for 100 g cation exchanger.
— M_X, M_Y, M_Z, M_W — Weight of structural units X, Y, Z, W (computed from the sum of weights of constituent atoms).

2.2. THE NUMBER OF STRUCTURAL UNITS X, Y, Z AND W FOR 100 UNITS

The values n_X, n_Y, n_Z, n_W for 100 g cation exchanger being known, the number of structural units X, Y, Z, W in 100 units can be determined by means of the equations:

$$(10)\qquad X = \frac{n_X}{n_X + n_Y + n_Z + n_W} \cdot 100$$

$$(11)\qquad Y = \frac{n_Y}{n_X + n_Y + n_Z + n_W} \cdot 100$$

$$(12)\qquad Z = \frac{n_Z}{n_X + n_Y + n_Z + n_W} \cdot 100$$

$$(13)\qquad W = \frac{n_W}{n_X + n_Y + n_Z + n_W} \cdot 100$$

$$(14)\qquad X + Y + Z + W = 100$$

In equations (10—14) the following notations were used:

— X, Y, Z, W — Relative number of structural units X, Y, Z, W in 100 units.

In table 2 the results of the calculation applied to some novolac-sulphonic cation exchangers are given.

Table 2

The variation of the number of structural units X, Y, Z, and W of novolac-sulphonic cation exchangers depending on the conditions of synthesis (influence of temperature)

Batch No.	Temperature °C	Time (hours)	Exchange capacity mval/g		Structural units in 100 units *)			
			K_{SO_3H}	K_{COOH}	X	Y	Z	W
13	165	7	3.78	0.41	61.10	7.61	6.64	24.63
3	180	6	3.73	0.36	59.45	7.37	5.76	27.40
8	200	6	3.19	0.46	47.74	6.00	6.90	39.33
20	215	7	2.28	0.74	31.22	5.08	10.17	53.50

*) Computed by means of equations (10—13) from the present work.

From the analysis of data given in table 2, the following statements can be made:

The number of structural units *X* corresponding to the sulphonic exchange groups decreases with increase of temperature and time of treatment and decrease of H_2SO_4: novolac ratio. This decrease — under the above-mentioned synthesis conditions — is of 61 to 31 units, that is approximately 50 per cent.

— The number of *Y* units corresponding to the groups $-SO_2-$ in 100 total units varies very little with synthesis conditions, namely from 7 to 8.5 units, which means a variation of 1.5 per cent.

— The number of *Z* units corresponding to — COOH also varies very little, from 5 to 7 units, that is a variation of about 2 per cent.

— The number of *W* units corresponding to the non-functional units increases with reticulation temperature and duration while the H_2SO_4: novolac ratio decreases, as a result of the transformation of *X* units into *W* units by the loss of — SO_3H groups during the desulphonation process.

3. CHEMICAL COMPOSITION OF NOVOLAC-SULPHONIC CATION EXCHANGERS [3]

The possibility of knowing the number of structural units n_X, n_Y, n_Z and n_W in 100 g novolac-sulphonic cation exchanger allows us to develop mathematical relations for the computation of the chemical composition (elementary analysis) of novolac-sulphonic cation exchangers from *X*, *Y*, *Z* and *W* structural units.

Knowing on the one hand the number of carbon, hydrogen, oxygen, and sulphur atoms from which each of the *X*, *Y*, *Z*, *W* units is formed, and on the other hand the number of structural units n_X, n_Y, n_Z and n_W in 100 g cation exchanger, the contents in carbon, hydrogen, oxygen and sulphur of these units is given by equations:

$$(15)\quad \%\ C = 84 \cdot n_X + 84 \cdot n_Y + 84 \cdot n_Z + 84 \cdot n_W$$

$$(16)\quad \%\ H = 6 \cdot n_X + 5 \cdot n_Y + 5 \cdot n_Z + 6 \cdot n_W$$

$$(17)\quad \%\ O = 64 \cdot n_X + 48 \cdot n_Y + 48 \cdot n_Z + 16 \cdot n_W$$

$$(18)\quad \%\ S = 32 \cdot n_X + 32 \cdot n_Y$$

which were found by a series of computations.

Table 3

Chemical composition of novolac-sulphonic cation exchangers determined by computation and experimental

Batch No	Chemical composition of novolac-sulphonic cation exchangers computed *) and experimental							
	%C		%H		%O		%S	
	Computed	Experimental	Computed **)	Experimental	Difference	Difference	Computed	Experimental
30	52.58	52.96	3.66	2.96	30.55	30.74	13.21	13.34
41	55.86	55.96	3.88	3.00	28.84	29.59	11.42	11.45
43	57.03	56.97	3.97	2.70	29.22	29.54	10.78	10.79

*) Computed by means of equations (15—18) from the present paper.

**) The higher contents in calculated hydrogen is owing to the fact that the computation does not consider the hydrogen eliminated in the process of reticulation from the structural units under influence of temperature.

In table 3 the chemical composition of some novolac-sulphonic cation exchangers is given, computed by means of relations (15—18) and also experimentally determined.

As to the experimental verification of these calculations on the elementary composition of novolac-sulphonic cation exchangers, preliminary tests showed that they agree satisfactorily. Experiments referring to a greater number of cation exchangers are under way of investigation.

4. NUMBER OF STRUCTURAL UNITS COMPUTED FROM ELEMENTARY CHEMICAL ANALYSIS

We proposed to find the mathematical equations that allow the computation of the number of structural units *X*, *Y*, *Z*, *W* in 100 g cation exchanger, as well as for 100 structural units, knowing the experimentally determined elementary chemical composition of novolac-sulphonic cation exchangers.

We start from equations (15—18) where C, H, O, S percentages are known, having to calculate the values for n_X, n_Y, n_Z, n_W.

4.1. NUMBER OF *X*, *Y*, *Z* AND *W* STRUCTURAL UNITS IN 100 g CATION EXCHANGER

By solving these four equations (15—18) with four unknowns (n_X, n_Y, n_Z, n_W) relationships of the following form were obtained:

$$(19)\ n_X = \frac{-52\cdot\%\mathrm{C} + 672\cdot\%\mathrm{H} + 21\cdot\%\mathrm{O}}{1008}$$

$$(20)\ n_Y = \frac{104\cdot\%\mathrm{C} - 1344\cdot\%\mathrm{H} - 42\cdot\%\mathrm{O} + 63\cdot\%\mathrm{S}}{2016}$$

$$(21)\ n_Z = \frac{40\cdot\%\mathrm{C} - 672\cdot\%\mathrm{H} + 42\cdot\%\mathrm{O} - 63\cdot\%\mathrm{S}}{2016}$$

$$(22)\ n_W = \frac{-8\cdot\%\mathrm{C} + 336\cdot\%\mathrm{H} - 21\cdot\%\mathrm{O}}{1008}$$

Substituting in these equations the values %C, %H, %O, %S, found experimentally the unknowns n_X, n_Y, n_Z, n_W are obtained, that is, the number of structural units in 100 g cation exchanger.

4.2. STRUCTURAL UNITS *X*, *Y*, *Z*, *W* IN 100 UNITS

They may be calculated by means of the relationships (23—26) obtained by substitution of equations (19—22) in equations (10—13):

$$(23)\ \mathrm{X} = \frac{-52.\%\,\mathrm{C} + 672.\%\,\mathrm{H} + 21.\%\,\mathrm{O}}{12.\%\,\mathrm{C}}\,.100$$

$$(24)\quad Y = \frac{104.\%\,C - 1344.\%\,H - 42.\%\,O + 63.\%\,S}{24.\%\,C} . 100$$

$$(25)\quad Z = \frac{40.\%\,C - 672.\%\,H + 42.\%\,O + 63.\%\,S}{24.\%\,C} . 100$$

$$(26)\quad W = \frac{-\,8.\%\,C + 336.\%\,H - 21.\%\,O}{12.\%\,C} . 100$$

5. PERIOD AND FREQUENCY OF STRUCTURAL UNITS [4]

In order to establish the period of a structural unit one has to compute the number of other units corresponding to it. The frequency of this unit is the reciprocal of its period. Thus the relationships that represent the periods φ_X, φ_Y, φ_Z, φ_W, were established, as well as the frequencies F_X, F_Y, F_Z, F_W of the units X, Y, Z, W. We give only the final equations of the computation:

$$(27)\quad \varphi_X = y_X + z_X + w_X \qquad (28)\quad F_X = \frac{1}{\varphi_X}$$

$$(29)\quad \varphi_Y = x_Y + z_Y + w_Y \qquad (30)\quad F_Y = \frac{1}{\varphi_Y}$$

$$(31)\quad \varphi_Z = x_Z + y_Z + w_Z \qquad (32)\quad F_Z = \frac{1}{\varphi_Z}$$

$$(33)\quad \varphi_W = x_W + y_W + z_W \qquad (34)\quad F_W = \frac{1}{\varphi_W}$$

Data concerning the period and frequency of the X, Y, Z and W units of several novolac-sulphonic cation exchangers are given in table 4.

Table 4

Period and frequency of structural units X, Y, Z, W of novolac-sulphonic cation exchangers

Period of structural units *)	Batch No.	φ_x	φ_y	φ_z	φ_w
	19	0.635	12.127	14.048	3.058
	20	2.201	18.648	8.823	0.868
Frequency of structural units **)		F_x	F_y	F_z	F_w
	19	1.574	0.0824	0.0711	0.327
	20	0.454	0.0536	0.1133	1.152

*) Computed by means of equations (27), (29), (31), (33) from the present paper.
**) Computed by means of equations (28), (30), (32), (34) from the present paper.

From these data, the following considerations may be made:

— The frequency of X units decreases with increase of temperature and time and decrease of the H_2SO_4: novolac ratio (i.e. it depends on the synthesis conditions).

— The frequencies of Y and Z units are approximately constant and are practically not influenced by synthesis conditions.

The frequency of W units is higher, the higher the temperature, the longer the time and the smaller the H_2SO_4: novolac ratio.

6. ELEMENTARY LINK (MINIMAL EMPIRICAL FORMULA) [4]

The computation of the "elementary link" of novolac-sulphonic cation exchangers, which must contain each type of structural units X, Y, Z, W in minimum number, can be effected similarly to the determination of the minimal empirical formula for an organic compound. Table 5 gives calculated data for the elementary link in some novolac-sulphonic cation exchangers.

Table 5

Minimum number of structural X, Y, Z and W in the "elementary link"

Batch No.	Structural units X,Y,Z, and W in the "elementary link"				$\frac{X}{W}$	$X+Y+Z+W$
	X	Y	Z	W		
13	9	1	1	4	2.25	15
3	10	1	1	5	2.0	17
8	8	1	1	7	1.14	17
20	5	1	2	8	0.625	16

In the case of novolac-sulphonic cation exchangers, depending on synthesis conditions, the elementary link can be represented by the following scheme:

$$\{[-C_6H_2(OH)\,(SO_3H)CH_2-]_{6-10}[C_6H_2(OH)\,(\overset{|}{S}O_2)CH_2]_1[-C_6H_3(OH)CH_2-]_{4-11}$$
$$[-C_6H_3(OH)COOH]_{1-2}\}_n\,.$$

7. EXCHANGE CAPACITY [5]

For the determination of the exchange capacity of novolac-sulphonic cation exchangers from their structural units, it is necessary to find the mathematical relationships existing between X, Y, Z and W units, and the sulphonic K_{SO_3H}, carboxylic K_{COOH} and total exchange capacity K_T.

7.1. SULPHONIC EXCHANGE CAPACITY K_{SO_3H}

First, one has to determine the number of structural units relatively to a single unit X (a sulphonic group SO_3H) by means of the equations used for the determination of the period of X,Y,Z and W units. Knowing the values x_X, y_X, z_X and w_X, the number of grams of cation exchanger which must include a single X unit is given by the equation:

$$(35)\ \Psi_X = M_X + y_X \cdot M_Y + z_X \cdot M_Z + w_X \cdot M_W$$

and

$$(36)\ K_{SO_3H} \text{ computed} = \frac{1000}{M_X + y_X \cdot M_Y + z_X \cdot M_Z + w_X \cdot M_W} \text{ mval/g.}$$

7.2. CARBOXYLIC EXCHANGE CAPACITY K_{COOH}

One proceeds in the same way as with the determination of the sulphonic exchange capacity. Knowing the values x_Z, y_Z, z_Z and w_Z, the number of grams of cation exchanger that must contain a single Z unit (a single carboxylic group) is computed by means of equation:

$$(37)\ \Psi_Z = x_Z \cdot M_Z + y_Z \cdot M_Y + M_Z + w_Z \cdot M_W$$

and

$$(38)\ K_{COOH} \text{ computed} = \frac{1000}{x_Z \cdot M_X + y_Z \cdot M_Y + M_Z + w_Z \cdot M_W} \text{ mval/g.}$$

7.3. TOTAL EXCHANGE CAPACITY K_T

The total exchange capacity is given by the sum:

$$K_T = K_{SO_3H} + K_{COOH}$$

whence

$$(39)\ K_T \text{ computed} = \frac{1000}{\Psi_X} + \frac{1000}{\Psi_Y} \text{ mval/g.}$$

In table 6 the values of the exchange capacities of novolac-sulphonic cation exchangers are given; they were computed from the structural units as compared to the experimental exchange capacities.

Table 6

Sulphonic, carboxylic and total exchange capacity computed from the structural units *X*, *Y*, *Z* and *W*

Batch No.	Exchange capacity in mval/g					
	Experimental			Computed		
	K_{SO_3H}	K_{COOH}	K_T	K_{SO_3H}*)	K_{COOH} **)	K_T ***)
13	3.78	0.41	4.19	3.78	0.41	4.19
3	3.73	0.36	4.09	3.72	0.35	4.08
8	3.19	0.46	3.65	3.18	0.46	3.64
20	2.28	0.74	3.02	2.27	0.74	3.01

*) Computed by means of equations (36) from the present paper.
**) Computed by means of equations (38) from the present paper.
***) Computed by means of equations (39) from the present paper.

CONCLUSIONS

On the basis of the experimental material concerning novolac-sulphonic cation exchangers, the following conclusions were reached:

1. The type of structural units and their relative number was established.
2. Mathematical relationships for the computation of the number of structural units either from characteristics of the cation exchangers or from their elementary analysis were established.
3. The period, frequency and elementary link of novolac-sulphonic cation exchangers were established by computation.
4. Mathematical relationships for computing the elementary composition of structural units were established.
5. Equations for computing the sulphonic, carboxylic and total exchange capacity from structural units were established.
6. Similarly, mathematical relationships for determining the number of structural units of other types of cation exchangers can be established.

"P. Poni" Institute of Chemistry of the
Academy of the R.P.R., Iași

Received for publication December 7, 1961

REFERENCES

1. M. Dima, I. Scondac, I. Petrariu, Studii și cercetări științ., Chimie, Acad. R.P.R., Iași, **12,** *2*, 199–218 (1961).
2. — Studii și cercetări științ., Chimie, Acad. R.P.R., Iași, **13,** *1*, 67–80 (1962).
3. — Studii și cercetări științ., Chimie, Acad. R.P.R., Iași, **13,** *2* (1962), under print.
4. — Studii și cercetări științ., Chimie, Acad. R.P.R., Iași, **13,** *2* (1962), under print.
5. — Studii și cercetări științ., Chimie, Acad. R.P.R., Iași, **13,** *2* (1962), under print.

COMPLEXES MÉTALLIQUES DE L'ACIDE ANTHRANILDIACÉTIQUE ET LEUR UTILISATION ANALYTIQUE

PAR

C. DRĂGULESCU

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

T. SIMONESCU, I. MENESSY et R. ANTON

Les auteurs ont étudié l'action chélatisante de l'acide anthranildiacétique sur les ions Cu^{2+}, Ni^{2+}, Th^{4+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, La^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} et la possibilité d'application des complexes formés à l'analyse chimique, soit pour instituer des méthodes complexonométriques (Cu, Ni, Th, Te) ou colorimétriques (Cu), soit comme réactifs en gravimétrie.

Dans un travail sur l'acidité de l'acide anilino-diacétique et de ses dérivés *o*-, *m*- et *p*- carboxyliques ou bien sulfoniques, ainsi que sur les combinaisons complexes de ces acides avec le magnésium et les métaux alcalino-terreux, G. Schwartzenbach [1] a déterminé, par la voie potentiométrique, les trois constantes de dissociation de l'acide anthranildiacétique (ANDA): $pK_1 = 2{,}35 \pm 0{,}05$; $pK_2 = 2{,}98 \pm 0{,}01$ et $pK_3 = 7{,}75 \pm 0{,}01$. Les deux premières correspondent aux deux carboxyles acétiques tandis que la dernière appartient au carboxyle anthranilique. Par la même occasion on a déterminé les constantes d'instabilité des complexes que l'acide anthranildiacétique forme avec le Ca, le Sr, le Ba et le Mg dans la proportion de 1 : 1 :

Complexe de Ca $pK = 5{,}06$,
» » Sr $pK = 3{,}91$,
» » Ba $pK = 3{,}57$,
» » Mg $pK = 3{,}91$.

L'acide anthranildiacétique possède trois atomes d'oxygène provenant des groupes carboxyle et un atome d'azote basique, capables d'engager un cation métallique dans des chélates.

Nous avons entrepris l'étude des complexes chélatiques de cet acide, faciles à préparer [2]. Comme but de cette étude, nous nous sommes proposé de connaître la stabilité des systèmes chélatiques de plusieurs métaux en vue de leur emploi possible en chimie analytique.

Tout d'abord nous avons soumis à une étude physico-chimique les systèmes Me-ANDA en solution aqueuse.

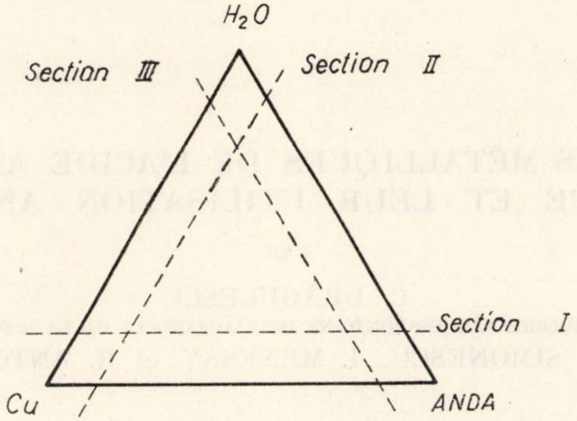


Fig. 1. — Le triangle de composition du système Cu-ANDA en solution aqueuse.

Nous avons mesuré au photocolorimètre (filtre 644 mm) les densités optiques des solutions, intensément colorées en vert, du complexe Cu-ANDA [4]. Ceci a montré que la loi de Lambert-Beer s'applique rigoureusement dans l'intervalle de concentrations étudié et que les extinctions maxima correspondent à la proportion Cu/ANDA=1, vérifiée aussi par voie analytique.

La mesure des densités optiques d'une série de solutions dans les conditions représentées par les droites II et III du système Cu-ANDA-H_2O (fig. 1), selon la méthode préconisée par A. C. Babko [3], nous a donné pour la constante d'instabilité du complexe en question la valeur moyenne $K = 3{,}57.10^{-8}$ (pour $\mu = 0{,}1$) [4].

Suivant la même méthode, c'est-à-dire par la mesure des densités optiques des systèmes en équilibre

$$\text{Me-ANDA} + \text{Cu} \rightleftarrows \text{Cu-ANDA} + \text{Me}$$

et en tenant compte de la constante de stabilité du complexe Cu-ANDA dont nous venons de donner ci-dessus la valeur, nous avons obtenu ensuite les constantes de stabilité des complexes suivants (pour $\mu = 0{,}1$):

$K_{\text{Ni-ANDA}} = 1{,}62.10^{-6}$ [4]
$K_{\text{Th-ANDA}} = 1{,}91.10^{-10}$ [4]
$K_{\text{Fe-ANDA}} = 2{,}39.10^{-10}$ [5]
$K_{\text{La-ANDA}} = 3{,}9.10^{-6}$ [6]
$K_{\text{Cd-ANDA}} = 7{,}6.10^{-6}$ [6]

$K_{Zn\text{-}ANDA} = 2{,}5.10^{-6}$ [6]
$K_{Pb\text{-}ANDA} = 7{,}3.10^{-7}$ [6]
$K_{Co\text{-}ANDA} = 3{,}6.10^{-6}$ [6]
$K_{Mn\text{-}ANDA} = 4{,}3.10^{-6}$ [6]

En déterminant de la même manière la constante de stabilité du complexe Mg-ANDA, pour laquelle G. Schwartzenbach a établi par la voie potentiométrique la valeur $pK_{Mg} = 3{,}91$ ($\mu = 0{,}1$) [1], nous avons obtenu la valeur $pK_{Mg} = 3{,}93$ [4], ce qui vérifie la justesse de notre méthode de travail.

Parmi les complexes étudiés, nous avons isolé à l'état de pureté ceux du cuivre, du nickel, du lanthane et du plomb.

Le complexe cuprique a été isolé sous la forme de l'acide [Cu-ANDA]H lui-même, ainsi que sous la forme du sel de sodium et du sel d'argent de cet acide. L'acide complexe [Cu-ANDA]H forme des cristaux d'un vert bleuâtre tandis que les sels de sodium et d'argent sont colorés en bleu clair. En solution aqueuse, le premier se comporte comme un acide fort, monobasique, qui peut être titré, par la voie potentiométrique, avec du NaOH.

Les complexes correspondant aux autres cations bivalents mentionnés ci-dessus n'ont pas pu être obtenus à l'état d'acides libres, mais seulement sous forme de certains sels, tels que [Ni-ANDA] K.2 H_2O [4] et $[Pb\text{-}ANDA]_2$ Pb [6].

Les combinaisons formées par l'ANDA avec les cations trivalents ne devraient pas être des électrolytes, puisque l'acide anthranildiacétique est trivalent; les solutions aqueuses de ces combinaisons complexes devraient être neutres. Toutefois, la solution du complexe du fer (III) ainsi que celle du complexe lanthanique présentent une conductibilité appréciable et sont faiblement acides. Ces deux composés se séparent de leurs solutions en cristaux dont la composition correspond aux formules [Fe-ANDA] . 5 H_2O [5] et [La-ANDA] . n H_2O [6], où $n = 1, \ldots, 4$, selon les conditions de séchage.

L'acidité des solutions de ces composés pourrait être attribuée à une dissociation intra-complexe subie par l'une des molécules d'eau, selon le schéma:

$$[\mathrm{Me}\ (\mathrm{H_2O})\ \mathrm{ANDA}\ (n-1)\ \mathrm{H_2O}] \rightleftarrows [\mathrm{Me}\ (\mathrm{OH})\ \mathrm{ANDA}\ (n-1)\ \mathrm{H_2O}]\ \mathrm{H}.$$

Le titrage potentiométrique du complexe (Fe-ANDA) par le NaOH montre qu'il s'agit d'un acide monovalent faible. Ceci vient à l'appui de l'hypothèse selon laquelle l'acidité et la conductibilité des solutions contenant des complexes d'ANDA à métaux trivalents seraient dues à la transformation des aquo-complexes initiaux en hydroxy-complexes.

A juger d'après le comportement thermogravimétrique des complexes que l'on a pu isoler, ceux-ci présentent tous à peu près la même stabilité thermique. Les diagrammes des complexes [La-ANDA] . 4 H_2O [6], [Fe-ANDA]5 . H_2O, $[Pb\text{-}ANDA]_2$ Pb [6], [Cu-ANDA] H et [Cu-ANDA] Ag [7] ont une allure presque identique; leur pyrolyse commence sans exception de 150 à 180°C, elle ne présente pas des particularités dépendant de la nature du métal, par contre elle caractérise le chélate lui-même.

Le fait que l'acide anthranildiacétique se prête à la formation, avec différents métaux, de complexes chélatiques à stabilité relativement élevée, a rendu possible l'utilisation de ce réactif pour le titrage complexométrique d'une série de cations: Cu^{2+}, Ni^{2+}, Th^{4+}, Fe^{3+}.

Le dosage du cuivre se fait [2] en titrant par une solution d'ANDA, portée auparavant au pH = 7, des solutions qui contiennent 0,5—20 mg de Cu/100 ml, à la température ordinaire et d'un pH de 7 à 8, en présence de murexide. Les virages sont très nets, du jaune au violet. La méthode est précise à ± 0,5% près, mais elle exige la séparation préalable des métaux alcalino-terreux, du Ni, du Co, du Zn, du Mn, du Fe, de l'Al, du Bi, etc.

Le titrage chélatométrique direct du Ni par l'ANDA, en présence de murexide, ne donne pas des résultats satisfaisants. On peut toutefois doser des quantités de 3—60 mg de Ni/100 ml avec des erreurs de 0,1 à 0,5%, en retitrant l'excès d'ANDA dans des solutions faiblement tamponnées au pH = 7, avec une solution-étalon de $Cu(NO_3)_2$ en présence de murexide. La présence d'autres métaux impose la séparation préalable du nickel [8].

Le thorium forme avec l'ANDA un complexe stable en milieu faiblement acide et qui permet le dosage du métal en présence de violet de pyrocatéchine avec un virage du rouge-cerise au jaune [9]. En opérant à 60 — 70°C on peut doser 0,1 — 4 mg Th/100 ml, avec des erreurs de —0,5... + 1,1%. Les métaux alcalino-terreux, le Mg, le Cu, le Ni, le Mn, le Zn, le Pb, l'Ag, l'U, le La, ainsi que les anions de Cl^- et de NO_3^- ne gênent pas le dosage mais celui-ci est empêché par la présence de l'Al, du Fe, du Bi et du SO_4^{2-}.

Le fait qu'en solution aqueuse le complexe (Fe-ANDA), relativement très stable, se forme instantanément, nous a permis de mettre au point une méthode directe pour la détermination de l'ion Fe^{3+} en présence d'acide sulfosalicylique. Avec un pH de 2 à 3, les déterminations sont affectées d'erreurs de ± 1,5% pour 0,2 — 0,3 mg de Fe/100 ml [5].

Le sel d'argent de l'acide [Cu-ANDA]H est difficilement soluble. L'emploi du sel de sodium de cet acide comme réactif pour précipiter l'argent nous a permis de donner une méthode gravimétrique pour le dosage de ce dernier [7]. Le [Cu-ANDA] Na forme avec l'ion Ag^+ en solution aqueuse un précipité cristallin bleu clair, facile à filtrer et résistant à la lumière. Comme le sel [Cu-ANDA] Ag est tout de même un peu soluble dans l'eau, les déterminations doivent être faites en solution éthanolique à 75%. La méthode proposée permet de doser l'argent en quantités de 30 — 100 mg/100 ml, avec une précision de ± 0,5%.

L'emploi du [Cu-ANDA]Na pour la détermination gravimétrique d'autres éléments est en cours d'étude.

Bien que le comportement de l'ANDA à l'égard des cations lourds dans des solutions aqueuses soit analogue à celui des autres complexons déjà décrits dans la bibliographie (EDTA, NTA, etc.), ce réactif présente par rapport aux autres certaines particularités, grâce à l'anneau aromatique qu'il contient. C'est ainsi que les solutions des complexes formés par l'ANDA avec des cations colorés sont caractérisées par une coloration beaucoup plus intense que celle des complexes correspondant à l'EDTA, par exemple. Les complexes que l'ANDA forme avec les ions Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, etc. peuvent servir au dosage photocolorimétrique de ces éléments.

Les solutions du complexe [Cu-ANDA] possèdent une couleur vert bleuâtre intense et obéissent à la loi de Lambert-Beer dans un intervalle de concentrations assez large. Le dosage photocolorimétrique du cuivre [10] peut être fait dans des solutions qui contiennent au moins 6μg de Cu/ml (au filtre OG 2 du photocolorimètre du Dr. Lange).

L'acidité des solutions n'ayant qu'une influence négligeable sur la précision des dosages, la seule condition à remplir est de ne pas dépasser un pH <2, car si l'acidité est plus grande, les solutions 0,01 m du (Cu-ANDA) se décomposent. Quant à la limite supérieure du pH, celle-ci est marquée par le début de la précipitation de l'hydroxyde de cuivre.

Des recherches sont actuellement en cours pour établir les conditions permettant l'emploi de l'ANDA au dosage photocolorimétrique d'autres éléments.

Les particularités des chélates de l'ANDA, par rapport à ceux des autres complexons connus, se sont manifestées de la façon la plus évidente lors de l'étude de la réaction entre le complexe au (Fe (III)-ANDA) et l'eau oxygénée.

On trouve décrites par plusieurs auteurs les réactions de l'eau oxygénée avec les complexes ferriques EDTA, NTA, DCTA [11] — [14]. Dans tous ces cas, on a saisi la formation de certains complexes d'addition de l'eau oxygénée avec le chélate ferrique, en milieu alcalin seulement, et c'est pourquoi on a proposé pour ces produits la formule (Fe (III) — Y — HO_2^-) (Y = EDTA, MTA, DCTA).

La réaction du complexe (Fe-ANDA) avec la H_2O_2 donne lieu à la formation d'un produit intensément coloré dont la stabilité dépend dans une grande mesure des conditions de la réaction même. Si l'on mélange une solution de sel ferrique avec une solution d'ANDA et si l'on y ajoute de l'eau oxygénée, la couleur du mélange s'intensifie graduellement en passant du jaune-brun au rouge-cerise. Après avoir atteint l'intensité maximum, cette dernière couleur passe au jaune-verdâtre et la solution finit par se décolorer brusquement.

A la différence des complexes du fer avec EDTA, NTA, DCTA, qui forment avec l'eau oxygénée, tout de suite mais seulement en milieu alcalin, des produits intensément colorés, le complexe (Fe-ANDA) réagit avec l'eau oxygénée aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin, mais avec une vitesse mesurable.

Lors de nos déterminations nous avons étudié par la voie photocolorimétrique l'influence qu'exercent sur la vitesse de réaction les concentrations en Fe, ANDA et H_2O_2, ainsi que le pH. Ces recherches nous ont permis d'établir que l'accroissement de la concentration en Fe (III) jusqu'à des concentrations constantes d'ANDA et de H_2O_2, ainsi que l'accroissement de la concentration en H_2O_2 jusqu'à des concentrations constantes de Fe (III) et d'ANDA, ont pour conséquence d'agrandir la vitesse de formation et de décomposition du produit intensément coloré. Par contre, l'accroissement de l'ANDA, jusqu'à des concentrations constantes de Fe (III) et de H_2O_2, stabilise le produit intensément coloré en diminuant la vitesse de réaction. Celle-ci présente de très grandes variations, en fonction du pH, et atteint son maximum pour pH = 5.

Les solutions des complexes Fe-EDTA-H_2O_2 (DCTA, NTA) se décolorent après un laps de temps plus ou moins long à cause de la décomposition de l'eau oxygénée. Dans notre cas, la décoloration du complexe Fe-ANDA-H_2O_2 n'est pas due à la décomposition de l'eau oxygénée, mais elle se produit en vertu d'une dégradation par désamination oxydative de la composante organique, par suite de laquelle la solution décolorée contient le fer engagé dans un complexe oxalique.

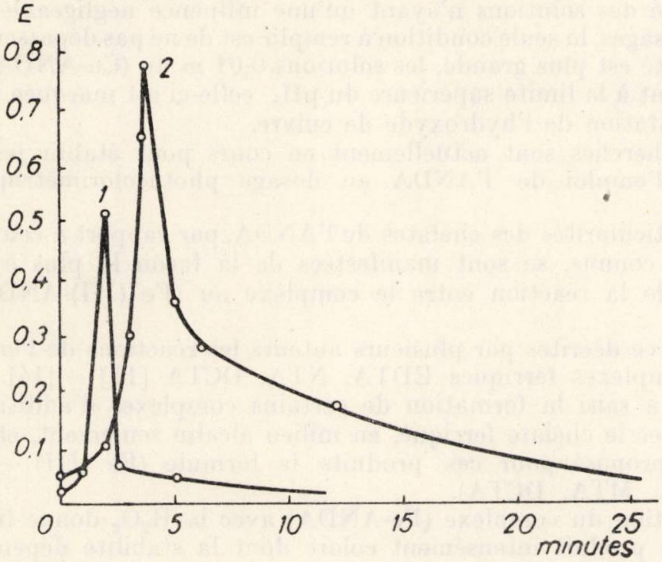


Fig. 2. — Extinction des solutions contenant [Fe(III)ANDA] et H_2O_2, en fonction du temps. (Fe) = 10^{-5} m, (H_2O_2) = 10^{-3} m, pH = 3,5.
1 — (ANDA) = 5.10^{-5} m ; *2* — (ANDA) = 10^{-4} m.

Le fait que le complexe coloré prend naissance avec une vitesse maximum à pH = 5, ainsi que la dégradation finale de ce complexe en oxalate de fer ($_{\text{III}}^{\text{II}}$), nous ont conduits à la supposition que le produit coloré serait un composé d'addition de l'eau oxygénée avec un complexe du fer avec une forme oxydée du partenaire initial ANDA.

Cette supposition est justifiée par le fait que le complexe (Fe-ANDA) tend, comme nous l'avons déjà montré, à former des hydroxo-complexes plus stables que les aquo-complexes initiaux, et que dans les uns comme dans les autres l'H_2O_2 remplace un groupe aquo- ou hydroxo- par un groupe hydro-peroxo.

La tendance à former des hydroxo-complexes est plus accentuée en milieu alcalin ; c'est pourquoi le processus doit avoir lieu plus vite en milieu acide. Le fait que la vitesse de réaction diminue quand le pH baisse au-dessous de 5, suggère l'idée de la participation des ions HO_2^- à la réaction.

Cette réaction est spécifique pour le Fe (III). Les solutions qui contiennent au lieu de Fe (III), à côté de l'ANDA et de l'H_2O_2, les ions de Cr (III), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Ag (I), La (III), Sn (IV), Ti (IV), Th (IV), VO_3^- ne présentent aucune variation de l'extinction avec le temps.

La parfaite reproductibilité des courbes «extinction—temps» et la haute valeur du maximum de l'extinction (fig. 2) nous ont permis de mettre au point une méthode chronométrique pour le dosage du Fe (III) à l'échelle semi-micro, en présence de la plupart des éléments qui l'accompagnent d'habitude dans les minerais et les alliages.

Académie de la R.P.R.,
Base scientifique de Timişoara

Manuscrit reçu à la rédaction le 7 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Schwartzenbach, A. Willi, R. O. Bach, Helv. Chim. Acta, **30**, 1303 (1947).
2. C. Drăgulescu, T. Simonescu, R. Anton, Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **1**, *1—2*, 21 (1959).
3. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Общ. хим., **21**, 11, 1949 (1951).
4. C. Drăgulescu, T. Simonescu, I. Menessy, R. Anton, Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **6**, *3—4*, 9 (1959).
5. — Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **7**, *1—2*, 9 (1960).
6. — Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **8**, *1—2*, 9 (1961).
7. C. Drăgulescu, T. Simonescu, R. Anton, Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **8**, *3—4*, 191 (1961).
8. — Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **6**, *1—2*, 35 (1959).
9. — Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **6**, *1—2*, 29 (1959).
10. C. Drăgulescu, T. Simonescu, I. Menessy, Studii şi cercet. Şt. Chim., Acad. R.P.R., Timişoara, **8**, *1—2*, 113 (1961).
11. K. L. Cheng, P. F. Lott, Analyt. Chem., **28**, 462 (1956).
12. P. Schneider, J. Janko, Chem. Listy, **50**, 899 (1956).
13. A. Ringbom, Siitonens, B. Saxen, Analyt. Chim. Acta, **16**, 41 (1957).
14. M. Beck, B. Csiszar, Magyar Kémiai Folyoirat, **7**, 259 (1960).

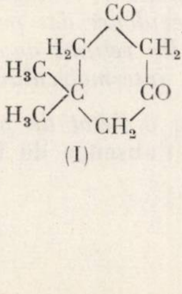
ÉTUDE DE LA STRUCTURE DU DIMÉDON ET DE SON DÉRIVÉ MERCUREUX AU MOYEN DU SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE

PAR
CLÉMENT DUVAL et JEAN LECOMTE
(Paris)

En étudiant les spectres infrarouges du dimédon afin de mettre en évidence les perturbations de divers ordres, les auteurs donnent des interprétations relatives aux modifications dans les liaisons interatomiques ou intermoléculaires. La comparaison des différents spectres conduit à une possibilité d'identification immédiate des formes énolique et cétonique.

Au XIVe Congrès international de Chimie pure et appliquée, nous avions présenté, le 22 juillet 1955, une communication sur les spectres d'absorption infrarouge du dimédon et de son dérivé mercureux. Seul un court sommaire a été publié dans les Comptes rendus du Congrès. Depuis lors, la question de la possibilité, par spectrographie infrarouge, de mettre en évidence l'énolisation dans des composés possédant deux groupements carbonyle en position β a été confirmée par divers auteurs. Dans notre texte de 1955, nous avons introduit ainsi les résultats parus depuis cette époque. Comme dans la question analogue de la structure des acétyl-acétonates métalliques — très voisine du travail actuel —, notre interprétation se trouve donc entièrement corroborée et, bien qu'il s'agisse de mesures relativement anciennes, elles ont conservé une actualité suffisante pour que nous en reproduisions ici l'essentiel.

1. Nous avons constaté avec Colette Wadier [1] que le dimédon, habituellement écrit :



(I)

ou diméthyl-5-5 cyclohexanedione 1-3 (I), réactif bien connu des aldéhydes, pouvait présenter également un intérêt en Chimie minérale. En fait, le réactif, en solution hydroalcoolique à 1%, précipite les ions mercureux en blanc grisâtre à pH 1,5—2,0. Cet essai se montre absolument spécifique pour le mercure monovalent. Comme la réaction donne un milieu plus acide, que le précipité ne contient pas de groupement NO_3^-, que c'est assurément un produit de substitution surchargé de mercure réduit, on pouvait se demander comment s'était effectuée, dans la formule du réactif, la substitution du mercure, puisque l'on ne voit pas d'hydrogène remplaçable.

Il semblait donc intéressant d'essayer de préciser, par absorption infrarouge, la structure du dimédon et de son dérivé mercureux. Afin de permettre d'utiles comparaisons, nous avons aussi opéré avec un homologue inférieur, la cyclohexanedione 1-3, qui réagit avec le nitrate mercureux d'une manière spécifique, et en y joignant les spectres de la cyclohexanedione 1-2, de l'indanedione 1-2, de la diméthyl-2-2 indanedione 1-3, et en rappelant des résultats antérieurs, que nous avions obtenus avec les acétyl-acétonates métalliques.

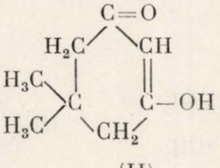
Notre appareillage comprenait un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau (modèle 21, avec un prisme de chlorure de sodium) et un spectrographe du même constructeur, à simple faisceau (modèle 12 C, avec un prisme en fluorure de lithium).

2. Antérieurement à nos recherches, nous trouvons les travaux de R. S. Rassmussen, D. D. Tunicliffe et R. R. Brattain et de L. J. Bellamy et L. Becher [2] sur le spectre infrarouge du dimédon en solution chloroformique plus ou moins diluée. Depuis le Congrès de Zürich, R. A. Abramovitch [3], pour fixer définitivement la structure du soi-disant « acide de Meldrum », a eu l'idée de comparer le spectre infrarouge du malonate d'isopropylidène et de divers dérivés avec celui du dimédon. Nous reviendrons plus loin sur les formules de ces composés. Assez récemment, R. Eistert et F. Geiss [4] sont revenus sur l'analogie du spectre infrarouge du dimédon avec ceux de spiranes, par exemple: spiro 5-5 pentaméthylène cyclohexanedione 1-3.

L'idée, qui nous avait déjà guidés lors de l'étude des acétyl-acétonates métalliques, revient d'abord à *constater la présence ou l'absence des bandes d'absorption caractéristiques du groupement carbonyle* C = O *non perturbé*, ensuite à étudier les déplacements de ce maximum, suivant les modifications de la structure moléculaire, qui amènent des perturbations du vibrateur C = O. Chemin faisant, toutes les fois où l'on passe de la structure cétonique à la forme énolique, l'apparition de la double liaison C = C et de l'oxhydrile OH se traduisent par des bandes caractéristiques: leurs positions spectrales permettent, de plus, d'obtenir sur la structure moléculaire des renseignements supplémentaires qui seraient difficiles à atteindre par d'autres méthodes. *Il s'agit donc, en résumé, de montrer comment une étude soignée du spectre infrarouge permet de mettre en évidence des perturbations de divers ordres, que l'on doit ensuite interpréter en les reliant aux modifications corrélatives dans les liaisons interatomiques ou intermoléculaires.*

3. Le spectre du *dimédon, à l'état de poudre*, que nous avons obtenu pour la première fois, montre l'absence de la bande cétonique entre 1 700 et 1 735 cm^{-1}, et son remplacement par deux bandes fortes vers 1 579 et 1 610 cm^{-1}. En plus, apparaît, dans la région de 2 478 à 2 700 cm^{-1}, une série de maximums inégalement espacés et d'intensité moyenne, provenant certainement de la présence du groupement OH.

Il est, par suite, naturel de conclure qu'*à l'état solide, le dimédon se trouve entièrement sous forme énolique*, au moins provisoirement, et qu'on doit l'écrire (II):



(II)

Comme l'avaient indiqué précédemment Rassmussen et collab., aussi bien que Bellamy et collab. [2], une solution dans le chloroforme fait apparaître la forme cétonique de 1 736 cm^{-1} et diminue l'intensité des bandes OH. (La bande de 1 709 cm^{-1} représenterait, suivant ces auteurs, l'énol libre). Nous avons constaté qu'il en est de même en solution bromoformique. Néanmoins, les deux maximums de 1 579 et 1 610 cm^{-1} du dimédon, à l'état solide, sont remplacés par une bande très forte et large vers 1 603 cm^{-1}, pour les solutions dans le chloroforme, le bromoforme et l'alcool éthylique. Nous n'avons pas pu opérer en solution très diluée et sous une plus grande épaisseur, par suite de l'absorption propre du solvant, ce qui ne permettait pas d'atteindre le point où toutes les molécules de dimédon pourraient se trouver à l'état de dicétone.

4. Pour confirmer ces structures, nous avons obtenu, pour la première fois à notre connaissance, les spectres suivants:

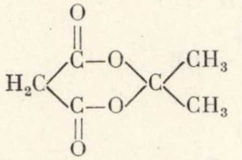
Cyclohexanedione 1-3. A l'état solide, comme pour le dimédon dans les mêmes conditions, la presque totalité des molécules se trouve sous forme énolique: absence de bandes entre 1 700 et 1 735 cm^{-7}, deux maximums vers 1 560 et 1 623 cm^{-1}, série de maximums, dus à la fréquence de l'oxhydrile, dans la région de 2 500—2 600 cm^{-1}.

Cyclohexanedione 1-2. A l'état liquide, une bande forte vers 1 671 cm^{-1}, et deux bandes douteuses à 1 706 et 1 680 cm^{-1}. Pas de maximums dus à OH, ni dans la région de 1 600 cm^{-1}. Conclusion: les deux groupements $C = O$ sont bien cétoniques. L'abaissement du nombre d'ondes à 1 671 cm^{-1} provient probablement du couplage des vibrations de valence des deux groupements $C = O$ une fois en phase (1 706 cm^{-1}) et une fois en opposition de phase. La région de 1 706 cm^{-1} devrait correspondre à une bande Raman intense.

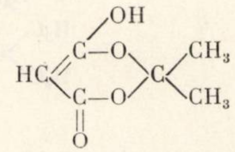
Indanedione 1-2. A l'état liquide, les deux bandes fortes de 1 704 et 1 760 cm^{-1} indiquent la structure cétonique, confirmée par l'absence de bandes OH. Comme ci-dessus pour l'une des deux bandes $C = O$, les deux carbonyles vibrent en phase et pour l'autre en opposition de phase, la dernière éventualité produisant une intensité plus grande. Le noyau cyclopentanique provoque une élévation bien connue du nombre d'ondes relativement au noyau cyclohexanique.

Diméthyl-2-2 indanedione 1-3. La substitution des deux groupements méthyle empêche la formation de la forme énolique, que l'on serait en droit d'attendre pour l'indanedione 1-3 et, effectivement, on retrouve les deux bandes cétoniques à 1 710 et 1 739 cm^{-1}, sans indication de groupements OH, ni absorption forte dans la région de 1 600 cm^{-1}.

Nos conclusions de 1955 se trouvent étayées par l'étude d'Abramovitch [3], dans laquelle « l'acide de Meldrum » peut s'écrire sous les deux formes cétonique et énolique (III)



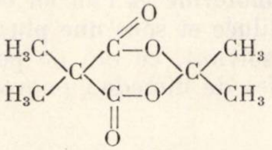
et



(III) (IV)

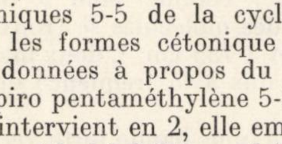
En réalité, le spectre infrarouge du composé à l'état solide ou de la solution chloroformique montre que seule la forme cétonique existe. Mêmes conclusions pour d'autres dérivés analogues.

Le dérivé diméthylé ne se conçoit que sous la forme cétonique (comme la diméthyl-2-2 indanedione 1-3):

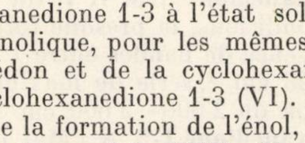


(V)

De même, des travaux de Eistert et Geiss [4], il ressort que les dérivés polyméthyléniques 5-5 de la cyclohexanedione 1-3 à l'état solide peuvent exister, sous les formes cétonique et énolique, pour les mêmes raisons que nous avions données à propos du dimédon et de la cyclohexanedione, par exemple la spiro pentaméthylène 5-5 cyclohexanedione 1-3 (VI). Mais, si une substitution intervient en 2, elle empêche la formation de l'énol, par exemple avec la tétraméthyl-2-2-5-5 cyclohexanedione 1-3 (VII). Nous ne possédions malheureusement pas ce composé en 1955, et, à son défaut, nous avons utilisé la diméthyl-2-2 indanone 1-3, qui, comme nous l'avons vu, conduit aux mêmes conclusions.



(VI)



(VII)

5. Une partie originale de notre travail, qui ne semble pas avoir été refaite par ailleurs depuis le Congrès de Zürich, concerne les dérivés du mercure avec le dimédon ou la cyclohexanedione 1-3. Nous comparerons

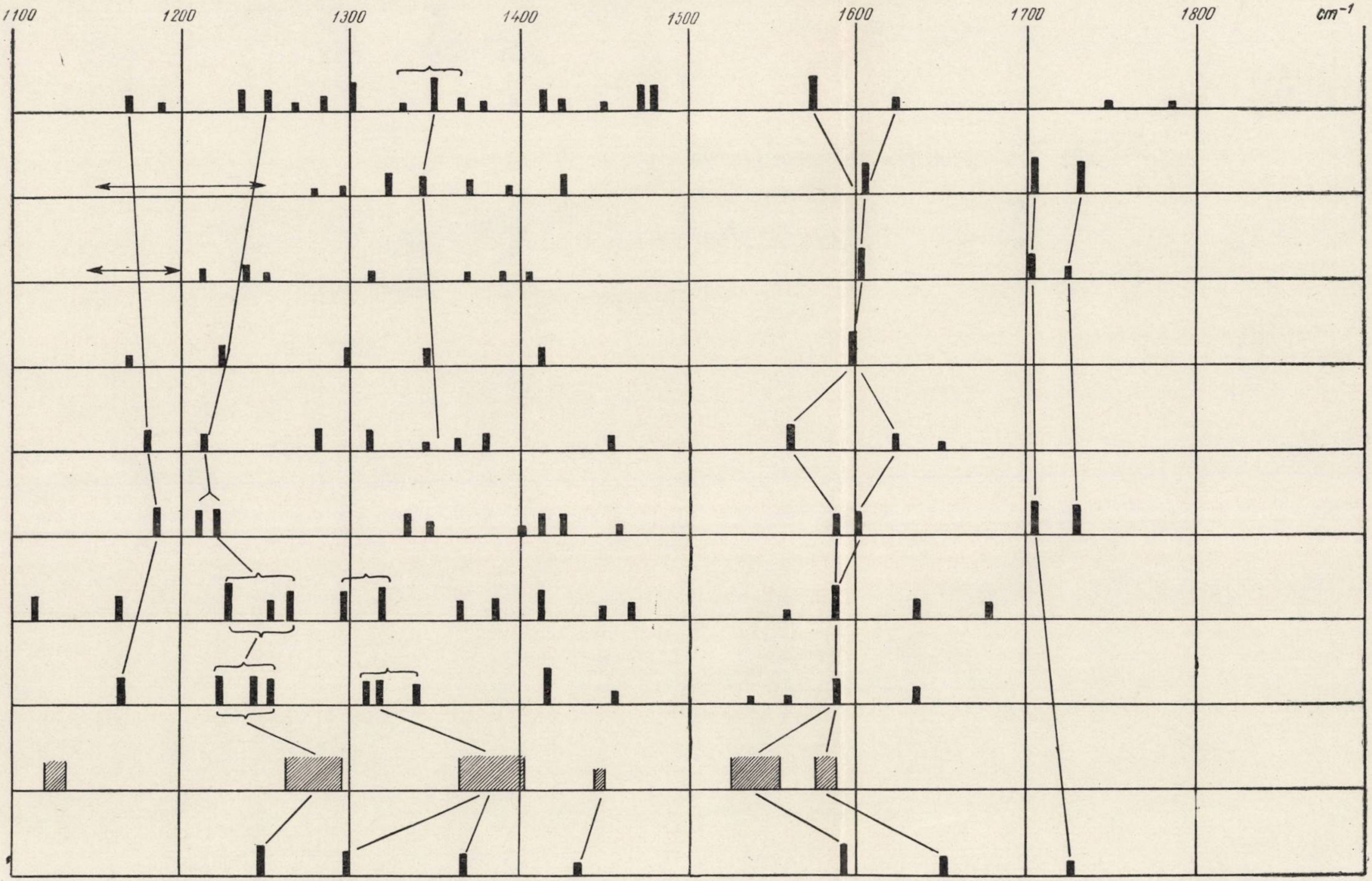


Tableau donnant les positions et les intensités (proportionnelles à la hauteur des traits) des bandes d'absorption infrarouges

Dimédon
Dimédon — sol. $CHCl_3$
Dimédon — sol. $CHBr_3$
Dimédon — sol. alcool
Cyclohexanedione 1-3

Cyclohexanedione 1-3 — sol. $CHCl_3$
Dimédonate Hg
Dérivé Hg de la cyclohexanedione 1-3
Acétyl-acétonates
Acétyl-acétone

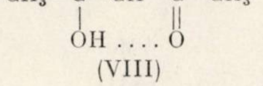
ces résultats dans le Tableau, où nous avons représenté également les résultats concernant ces deux dicétones, les acétyl-acétonates métalliques (positions moyennes) et l'acétyl-acétone. Suivant l'usage, les intensités des maximums se trouvent indiquées par la hauteur des traits. On voit ainsi les deux bandes de la cyclohexanedione et du dimédon à l'état solide, de part et d'autre de 1 600 cm^{-1}, correspondre à la bande unique de leurs dérivés mercureux vers 1 580—1 590 cm^{-1} et à la double bande des acétyl-acétonates et de l'acétyl-acétone. Les deux bandes complexes des dérivés mercureux, vers 1 230 et 1 300 cm^{-1}, se retrouvent sensiblement dans les cétones correspondantes et, avec certains déplacements, pour les acétyl-acétonates et l'acétyl-acétone. Dans la zone entre 1 400 et 1 500 cm^{-1}, nous n'avons pas indiqué de correspondance entre les spectres, car le nombre des maximums varie trop d'un composé au suivant. Il s'agit principalement de vibrations de déformation δ (CH) qui sortent de notre sujet.

Une variation considérable se présente aussi entre le spectre du dimédon et celui de son dérivé du mercure dans la suppression des maximums de 869, 835 et 826 cm^{-1}. Cette constatation fait supposer qu'il s'agit de vibrations OH (peut-être de vibrations gauches). La multiplication des maximums reste d'ailleurs assez difficile à expliquer, avec les formules simples que nous avons adoptées.

Les nombreuses bandes du dimédon, dans la région de 2 478 à 2 700 cm^{-1}, que nous avons attribuées au groupement oxhydrile, se trouvent remplacées, dans le dérivé du mercure, par un maximum très large vers 3 444 cm^{-1}, qui n'apparaît que sous une très forte épaisseur: il s'agit évidemment d'eau d'hygroscopicité.

6. Il reste maintenant la partie la plus délicate concernant l'attribution des maximums observés à des vibrations déterminées et, en première approximation seulement, à des mouvements de deux atomes isolés, en tenant compte de la variation de position des différentes bandes d'absorption, lorsqu'on passe d'un composé à un autre.

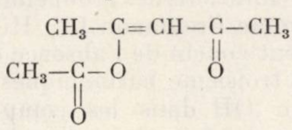
a) Eléments de comparaison. En ce qui concerne la forme énolique de l'acétyl-acétone, rappelons que l'on admet une chélation interne de la forme:



$$\begin{array}{ccccc} CH_3- & C & =CH- & C & -CH_3 \\ & | & & \| & \\ & OH & \ldots\ldots & O & \end{array}$$

(VIII)

qui disparaît avec l'acétate correspondant:

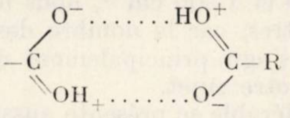


$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3- & C & =CH- & C & -CH_3 \\ & & & | & & \| & \\ CH_3- & C & - & O & & O & \\ & \| & & & & & \\ & O & & & & & \end{array}$$

(IX)

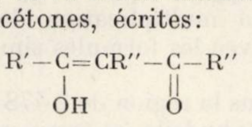
Dans le premier cas (VIII), nous trouvons une bande OH forte et large vers 2 703 cm^{-1} (caractéristique de vibrations OH fortement perturbées) et les deux maximums signalés vers 1 596 et 1 655 cm^{-1}, qui peuvent s'attribuer respectivement aux groupes C = C et C = O (vibrations fortement perturbées). Avec l'acétate d'acétyl-acétone (IX), les bandes OH ont évidemment disparu, et il reste une simple conjugaison entre les deux « doubles » liaisons C = O et C = O, qui provoque un abaissement bien connu des nombres d'ondes à 1 695 et 1 633 cm^{-1} respectivement. On note aussi une intensité de la bande de 1 596 de l'acétyl-acétone, beaucoup plus forte que dans le cas de la simple conjugaison.

Ces différences de comportement ont été attribuées, par certains auteurs, à une *chélation+ionisation*. Le type le plus simple de ce phénomène a été proposé par Pauling pour les acides saturés aliphatiques associés en dimères :



(X)

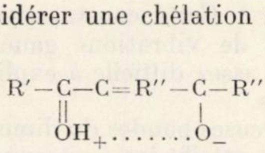
On peut, de la même manière, considérer une chélation avec ionisation dans les β-dicétones, écrites :



$$R'-\underset{\substack{|\\ OH}}{C}=CR''-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-R''$$

(XI)

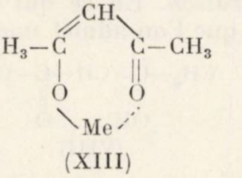
et



$$R'-\underset{\substack{\|\\ OH_+}}{C}-C=R''-\underset{\substack{|\\ O_-}}{C}-R''$$

(XII)

Cette interprétation rendrait compte de l'intensité exceptionnelle des bandes C=O et C=C et de leur déplacement considérable vers de plus faibles fréquences. Elle se montre aussi en accord avec les résultats, que nous avons trouvés pour les acétyl acétonates-métalliques (bandes très fortes vers 1 504—1 538 et 1 555 et 1 555—1 567 cm^{-1}), dont on peut représenter la structure par un hétérocycle (XIII), le métal Me étant supposé monovalent (formule dans laquelle les indications de simple et de double liaison ne sont placées que pour satisfaire la quadrivalence du carbone) :



(XIII)

En ce qui concerne les vibrations des groupements OH, dans des temps plus anciens, divers auteurs comme Freymann [5], Hilbert, Hendricks, Liddel et Wulf [6] par exemple, avaient conclu de l'absence de bande d'absorption dans les régions des deuxième et troisième harmoniques (7 000 et 10 500 cm^{-1}) qu'il n'existait pas de vibration OH dans les composés chélatés. Depuis lors, l'opinion s'est modifiée et le fait de cette absence de bandes, dans la région précitée, signifie qu'il existe une chélation, mais les vibrations propres fondamentales et harmoniques du groupement OH ont été, en effet, mesurées, avec un fort déplacement, résultat signalé d'abord par Buswell et collab. et par Errera et collab. [7].

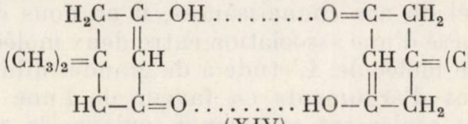
En réalité, suivant la courbe donnée par Nakamoto, Margoshes et Rundle [8], reliant le déplacement de la vibration OH en fonction de la distance O . . . O du pont, il peut exister une diminution de fréquence jusqu'à 1 800 cm^{-1} à partir de la vibration de OH libre, prise vers 3 600 cm^{-1}.

D'autre part, si l'on admet la chélation+ionisation, les charges additionnelles, portées par les groupements OH, dans le cas des acides dimères (X) par exemple, réduiraient la force de liaison, ce qui produirait un déplacement vers de plus faibles fréquences, des vibrations correspondantes. Il ne sera pas, dès lors, surprenant de considérer que la région de 2 700 cm^{-1}, dans laquelle les acides dimères possèdent des bandes, doive son absorption à la présence de groupements OH. Il en sera de même pour l'acétyl-acétone. Par contre évidemment, il n'y aura pas de bandes correspondantes dans le spectre de l'acétate d'acétyl-acétone, ni dans celui des acétyl-acétonates métalliques, puisque la liaison OH manque dans tous ces composés.

b) *Application au dimédon, à la cyclohexanedione 1-3 et aux composés du mercure correspondants*

α) Pour tous ces corps, ce qui précède montre que la forme énolique du dimédon et de la cyclohexanedione 1-3 doit présenter une chélation et vraisemblablement avec ionisation.

Rassmussen et collab. avaient proposé une formule cyclique du dimédon, avec association entre deux molécules, de la nature suivante :



$$\begin{array}{lllll}
H_2C- & C-OH & \ldots\ldots\ldots & O=C- & CH_2 \\
| & \| & & | & | \\
(CH_3)_2=C & CH & & CH & C=(CH_3)_2 \\
| & | & & \| & | \\
HC- & C=O & \ldots\ldots\ldots & HO-C- & CH_2
\end{array}$$

(XIV)

Ces auteurs n'avaient pas remarqué que la liaison intermoléculaire entre deux molécules n'est pas nécessaire pour obtenir un cycle, du genre de celui de l'acétyl-acétone ou des β dicétones. En effet, avec les idées actuelles sur la structure du cyclohexane, à la température ambiante, on admet qu'il possède non pas un cycle plan, mais une structure en chaise. On sait que Larnaudie dans sa thèse (Paris, 1953) a développé les conséquences de cette structure, qui a été définitivement adoptée (voir par exemple l'ouvrage de Klyne [9]). Dans cette hypothèse, les deux atomes d'hydrogène, reliés à chaque atome de carbone du cyclohexane ne sont pas équivalents, et l'on peut trouver une nouvelle isomérie, suivant qu'il s'agit d'une substitution axiale ou équatoriale. Dans le cas de la figure 1, on remarque immédiatement qu'avec une

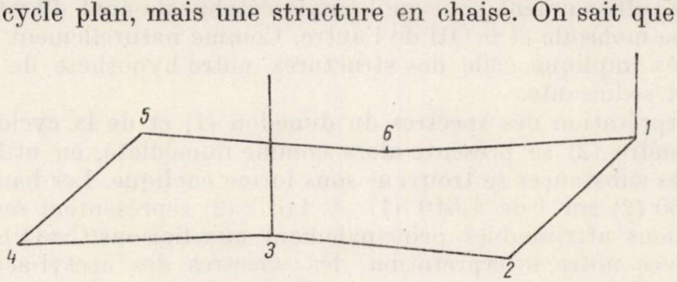


Fig. 1

substitution axiale 1-3 *cis*, la distance entre les substituants est seulement de 2,51 Å (comme d'ailleurs évidemment entre les atomes de carbone 1 et 3), ce qui permet parfaitement une chélation entre l'oxygène cétonique et l'atome d'hydrogène du groupement OH. Loin d'être un obstacle à la chélation, comme elle le serait avec un cycle plan, la substitution en *méta* sur un cycle cyclohexanique se présente comme beaucoup plus favorable que la substitution en *ortho* et surtout en *para*. On conçoit alors pourquoi seuls le dimédon et le cyclohexanedione 1-3 fournissent un spectre correspondant à une possibilité d'énolisation.

Néanmoins, nous devons souligner que, si l'on reporte, sur la courbe citée de Nakamoto et collab. [8], la distance de 2,51 Å, on trouve un déplacement de la bande OH de valence, dans ces composés présentant un pont d'hydrogène linéaire de 1 500—1 600 cm^{-1} environ, ce qui ferait attendre une absorption dans la région 2 000—2 100 cm^{-1}, au lieu de 2 700 cm^{-1}. Nous devons remarquer que la présence de la « double liaison », dans le cycle cyclohexanique, le déforme, et vraisemblablement modifie la distance des substituants en 1-3 et, de plus, que la liaison, au moyen de l'atome d'hydrogène, n'est pas forcément linéaire : ainsi, le remplacement de l'hydrogène par un métal, dans les acétylacétonates métalliques (XIII) formant un hétérocycle, montre que tel n'est probablement pas le cas avec l'hétérocycle des dérivés mercureux et, par analogie, avec la forme énolique du dimédon et de la cyclohexanedione 1-3.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il ne nous est pas possible de choisir entre l'hypothèse d'une association entre deux molécules ou d'une chélation dans une même molécule. L'étude à de grandes dilutions n'apporterait vraisemblablement pas d'arguments en faveur de l'une ou l'autre de ces configurations. Il faut seulement remarquer, qu'avec la structure en chaise du cyclohexane et de ses dérivés, la formation d'un dimère pour la cyclohexanedione 1-3 ne semble pas poser de problèmes d'encombrement stérique, mais que, pour le dimédon, la présence des deux groupements méthyle en 5, l'un axial et l'autre équatorial, doit permettre difficilement à deux molécules de se rapprocher suffisamment pour qu'il puisse s'établir un pont d'hydrogène entre le CO d'une molécule et le OH de l'autre. Comme naturellement la similitude des spectres implique celle des structures, notre hypothèse de la chélation semble fort séduisante.

L'interprétation des spectres du dimédon (1) et de la cyclohexanedione 1-3 en poudre (2) se présente alors comme immédiate, en utilisant ce qui précède. Ces substances se trouvent sous forme énolique. Les bandes de 1 579 (1) et 1 560 (2) cm^{-1} de 1 610 (1) et 1 623 (2) représentent respectivement des vibrations attribuables principalement aux liaisons C=O et C=C. Par analogie avec notre interprétation des spectres des acétyl-acétonates, les groupes de bandes centrés vers 1 240 et 1 320 cm^{-1} tirent leur origine principale de la liaison C—O renforcée. Lorsque l'on vient à modifier les conditions expérimentales apparaît la forme cétonique.

On pourrait également envisager une forme di-énolique qu'il est facile d'écrire. Mais alors, il ne resterait plus de carbonyle (même très perturbé), et il ne semble pas que les deux « simples » liaisons C—O, que l'on trouverait alors, soient capables de permettre une interprétation de la région vers 1 600 cm^{-1}. On s'attendrait plutôt à des bandes vers 1 250—1 350 cm^{-1}.

Le passage aux sels de mercure de ces composés montre qu'ils se trouvent sous une forme cétonique avec le mercure formant un hétérocycle. Si l'on admet les associations bimoléculaires, deux atomes de mercure sont nécessaires et, un seul, dans le cas de la structure de chélation. Les bandes du carbonyle C=O manquent évidemment, mais, à la place des deux maximums des cétones précédentes, on ne trouve qu'une bande très forte vers 1 580 ou 1 592 cm^{-1}. Ce résultat tend à penser que les forces de liaison entre les atomes « doublement liés » C=O et C=C, fortement perturbées comme nous l'avons vu, seraient devenues égales. La même résonance expliquerait d'ailleurs, pour les solutions de dimédon dans le chloroforme, le bromoforme ou l'alcool éthylique, l'apparition d'une seule bande dans la région de 1 600 cm^{-1} au lieu de deux pour le composé solide. Pour la cyclohexanedione 1-3 en solution chloroformique, il subsiste deux maximums distincts (1 587 et 1 603 cm^{-1}), plus rapprochés entre eux que ceux de l'état solide (1 560 et 1 623 cm^{-1}), ce qui indique une résonance moins parfaite que pour le dimédon ou les composés mercureux.

β) *Nous avons trouvé, pour la cyclohexanedione 1-3 et pour le dimédon, un certain nombre de composantes formant une sorte de structure fine dans une bande attribuée plus haut à la vibration de valence* OH *fortement déplacée.* Dans le cas du dimédon, les positions des maximums sont les suivantes: 2 478; 2 526 ;2 570 ; 2 600 ; 2 627 ; 2 700 ; 2 740 ; 2 807 ; 2 869 ; 2 883 ; 2 937 ; 2 954 cm^{-1}. Il s'agit donc d'un phénomène important, que l'on met facilement en évidence avec un spectrographe à prisme de fluorure de lithium (voir figure 2).

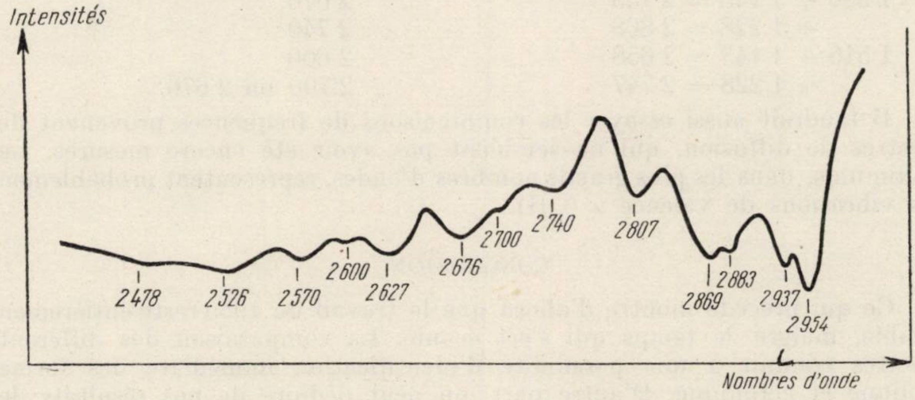


Fig. 2. Structure fine de la vibration de valence ν (OH) du dimédon.

Comme on retrouve une structure analogue dans d'autres composés (acides carboxyliques divers par exemple), plusieurs auteurs ont proposé des interprétations de ce phénomène assez particulier. Elles sont résumées dans un travail de S. Bratož, D. Hadži, N. Sheppard [10]. On a vu, dans ces maximums, le résultat des interactions entre la vibration de valence OH et des vibrations de basse fréquence (dans lesquelles les deux parties du dimère vibrent l'une par rapport à l'autre suivant la direction des ponts d'hydrogène ou avec une déformation de ces liaisons). Une théorie mathématique, quantique ou classique, a été proposée par des auteurs russes. D'autres auteurs ont pensé qu'il s'agissait de combinaisons de différence entre la vibration OH, non perturbée par des ponts d'hydrogène, et les vibrations de fréquence ci-dessus indiquées. On a, d'autre part, adopté une quantification de la liaison par l'hydrogène.

Aucune de ces interprétations ne semble satisfaisante, car, il s'agit de maximums d'intensité irrégulière et irrégulièrement espacés (bien que l'on ait essayé de trouver des séries d'espacement régulier). L'action de la température reste nulle ou faible, ce qui fait rejeter certaines des hypothèses précédentes. Nous pensons qu'une des meilleures explications a été fournie par Bratoz et collab. qui considèrent, pour les acides carboxyliques, qu'il s'agit de combinaisons des fréquences Raman avec des fréquences infrarouges (ce qui donne, dans leur cas, des vibrations dont la symétrie permet une résonance de Fermi avec la vibration OH et fournit un renforcement de ces combinaisons).

Avec nos molécules, la symétrie des vibrations reste faible et elle n'entre pas en ligne de compte. Nous avons essayé quelques-unes des combinaisons possibles qui conduisent à un accord relativement satisfaisant avec les nombres indiqués plus haut pour le dimédon, à condition d'adopter une anharmonicité des vibrations de l'ordre de 45 à 65 cm^{-1}, ce qui apparaît raisonnable. Ainsi on trouve:

1 612 + 1 143 = 2 755 cm^{-1} obs. 2 700 cm^{-1}
+ 1 228 = 2 840 2 807
1 580 + 1 143 = 2 733 2 676
+ 1 228 = 2 808 2 740
1 515 + 1 143 = 2 658 2 600
+ 1 228 = 2 747 2 700 ou 2 676

Il faudrait aussi essayer les combinaisons de fréquences provenant des spectres de diffusion, qui ne semblent pas avoir été encore mesurés. Les maximums, dans les plus grands nombres d'ondes, représentent probablement des vibrations de valence ν (OH).

CONCLUSION

Ce qui précède montre d'abord que le travail de 1955 reste entièrement valable, malgré le temps qui s'est écoulé. La comparaison des différents spectres conduit à une possibilité d'identification immédiate des formes énolique et cétonique. D'autre part, on peut déduire de nos résultats des indications intéressantes sur la structure des composés étudiés, en examinant les perturbations dans les vibrations de certains groupes d'atomes. Bien entendu, le sujet reste loin d'être épuisé, mais nous pensons avoir, néanmoins, posé des jalons importants pour un développement futur.

Laboratoire de Recherches microanalytiques,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie

Laboratoire de Recherches Physiques
de la Sorbonne,
Paris

Manuscrit reçu à la rédaction le 4 janvier 1962

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Duval, C. Wadier, C. R. Acad. Sci. Paris, **240**, 433 (1955).
2. R. S. Rassmussen, D. D. Tunicliffe, R. R. Brattain, J. Amer. chem. Soc., **71**, 1068 (1949); L. J. Bellamy, L. Becher, J. Chem. Soc. (London), 4487 (1954).
3. R. A. Abramovitch, Canadian J. Chem., **37**, 361 (1959).
4. R. Eistert, F. Geiss, Tetrahedron, **7**, 1 (1959).
5. R. Freymann, J. de Phys., **9**, 517 (1938); **10**, 1 (1939); M. et R. Freymann, Bull. Soc. Chim. France, 944 (1937).
6. G. E. Hilbert, S. B. Hendricks, U. Liddel, O. R. Wulf, J. Amer. chem. Soc., **57**, 1464 (1935); ibid., **58**, 548 et 1991 (1936); Nature (London), **135**, 147 (1935); M. Davies, J. C. Evans, J. Chem. Phys., **20**, 342 (1952).
7. A. M. Buswell, V. Deitz, W. M. Rodebush, J. Chem. Phys., **5**, 84 et 501 (1937); J. Errera, H. Sack, Trans. Faraday. Soc., **34**, 728 (1938).
8. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc., **77**, 6480 (1955).
9. W. Klyne, *Progress in Stereochemistry*, Butterworths, Londres, 1954.
10. S. Bratož, D. Hadži, N. Sheppard, Spectrochim. Acta, **8**, 249 (1956); Proc. Roy. Soc., **A 216**, 247 (1953).

DIE ERHÖHUNG DER DEPOLARISATION AN QUECKSILBERELEKTRODEN DURCH WECHSELSTROM

VON

T. ERDEY-GRÚZ und J. DÉVAY

(Budapest)

Die Depolarisation einer mit Gleichstrom polarisierten Quecksilberelektrode wird erhöht, wenn Wechselstrom überlagert wird. Diese Wirkung ist um so größer, je größer die Oberflächenladung des Quecksilbers ist, und verschwindet praktisch an der Stelle des Maximums der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers. Die Depolarisationserhöhung läßt sich durch Strömungen des Quecksilbers und der Lösung erklären, und ist in erster Näherung mit der kinetischen Energie der bewegten Lösungsschicht proportional.

Die Depolarisation von elektrochemisch polarisierten Elektroden ist eine sowohl theoretisch als auch praktisch wichtige Erscheinung. Unter den Faktoren, die die Depolarisation beeinflussen, spielt unter gewissen Umständen auch ein überlagerter Wechselstrom eine Rolle, die noch nicht genügend geklärt ist. Im Zusammenhange mit anderweitigen Untersuchungen erschien es uns wichtig, diese Frage näher zu beleuchten.

Den Einfluß des Wechselstroms auf die Depolarisation haben wir zunächst an Quecksilberelektroden untersucht [1].

In unserer Versuchsanordnung wurde eine Quecksilberelektrode (Bild 1, *A*) durch Gleichspannung polarisiert, die mittels des Potentiometers *P* eingestellt bzw. geändert wurde. Die Stärke des Stromes zwischen *A* und der großen Quecksilberelektrode *F* wurde am Mikroamperemeter *M* abgelesen. Im Gefäß *D* befand sich die Elektrolytlösung. Der sinusförmige Wechselstrom vom Tonfrequenzgenerator *G* mit veränderlicher Spannung wurde über den Kondensator *C* und dem Wiederstand *R* an die Elektroden *A* und *F* gelegt. Der durch den Wechselstrom am Widerstand *R* verursachte Spannungsabfall wurde am Tonfrequenzröhrenvoltmeter V_1 gemessen; hieraus läßt sich die Stärke des im Stromkreis fließenden Wechselstromes berechnen. Der Kondensator C und die Drossel H dienten zur gegenseitigen Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise. Der zeitliche Mittelwert des Potentials der Elektrode A wurde im Vergleich zur Kalomelelektrode B gemessen, welche mit der untersuchten Elektrode durch die Lugginsche Kapillare L und das Verbindungsgefäß $Ö$ verbunden war. Die Potentialdifferenz wurde mittels des Gleichspannungsröhrenvoltmeters V_2 gemessen. Die Größe und Form der periodischen Potentialschwankungen, die durch den Wechselstrom hervorgerufen werden, wurden am Kathodenstrahloszilloskop O über den elektronischen Verstärker E beobachtet und photographiert. Die Gleichstromkomponente des Zellenstromes, d.h. die Stärke des Depolarisationsstromes, war am Meßgerät M abzulesen. Die untersuchte Elektrode A war in einem kelchähnlichen Glasgefäß von kreisförmigen Querschnitt unter-

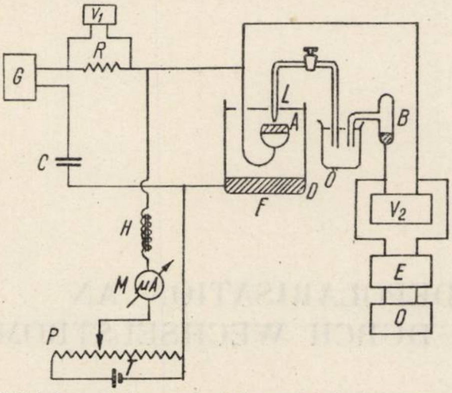


Bild 1. — Schema der Versuchseinrichtung.

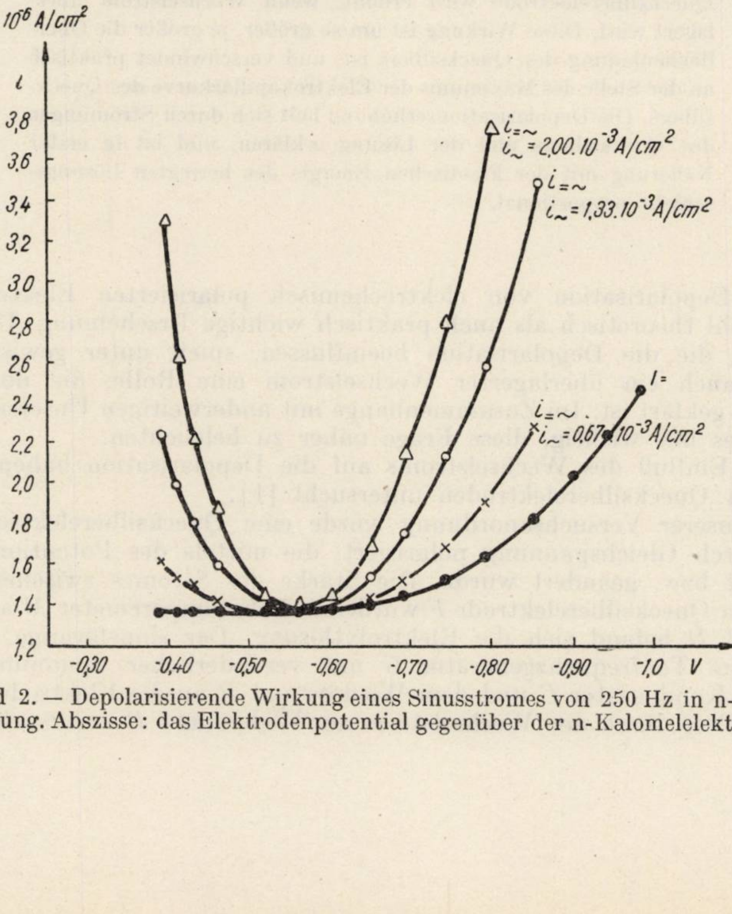


Bild 2. — Depolarisierende Wirkung eines Sinusstromes von 250 Hz in n-KCl-Lösung. Abszisse: das Elektrodenpotential gegenüber der n-Kalomelelektrode.

gebracht. Ein Platinband, das an den Innenrand des Gefäßes geschmolzen war, verhinderte das Eindringen der Lösung zwischen Quecksilber und Glaswand, wodurch die Oberfläche der Elektrode (7,5 cm²) gut definiert war.

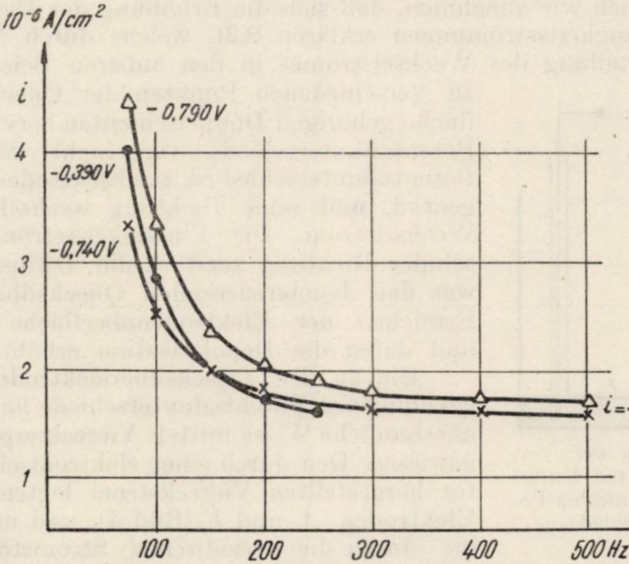


Bild 3. — Abhängigkeit der depolarisierenden Wirkung des Sinusstromes von der Frequenz in n-KCl-Lösung bei einigen Elektrodenpotentialen. $i_{\sim} = 0{,}67\cdot 10^{-3}$ A/cm².

Nach den Ergebnissen unserer Versuche wird die Depolarisation der Quecksilberelektrode durch überlagerten Wechselstrom erhöht. Die Größe der Depolarisation hängt sowohl vom Polarisationspotential als auch von der Intensität und Frequenz des Wechselstromes ab. Bild 2 zeigt z.B. die depolarisierende Wirkung eines Wechselstromes von der Frequenz 250 Hz in n-KCl-Lösung. Die Abszisse ist das Potential der Elektrode gegenüber der n-Kalomelelektrode, $I_{=}$ bedeutet die Stromdichte (A/cm²) des Depolarisationsstromes wenn nur mit Gleichstrom polarisiert wird (dies ist proportional der Zahl der Ionen pro Sekunde, die an der Elektrode die Depolarisation verursachen). $i_{=\sim}$ ist die Stromdichte des Depolarisationsstromes wenn der Gleichspannung eine Wechselspannung überlagert ist, und $i_{\sim}$ ist die effektive Stromdichte des Wechselstroms.

Wie aus dem Bild ersichtlich, wird die Depolarisation durch Wechselstrom praktisch nicht geändert, wenn das Potential der Elektrode um 0,56 V negativer ist, als das der Kalomelelektrode. Dieses Potential entspricht dem Maximum der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers in kapillarinaktiven wäßrigen Lösungen. Sowohl bei negativeren als auch bei positiveren Potentialen wird die Depolarisation durch den Wechselstrom erhöht, und zwar um so mehr, je größer dessen effektive Stromdichte ist. Die Wirkung der Frequenz des Wechselstromes zeigt Bild 3: die Depolarisationserhöhung nimmt mit der Erhöhung der Frequenz ab und nähert sich einem Grenzwerte. Ähnlich sind die Ergebnisse auch in anderen Lösungen.

Die Tatsache, daß die depolarisationssteigernde Wirkung des Wechselstromes im elektrokapillaren Maximum die kleinste ist, legt die Vermutung nahe, daß die Erscheinung dem polarographischen Maximum [2], [3] ähnlich ist. Daher können wir annehmen, daß sich die Erhöhung der Depolarisation durch die Flüssigkeitsströmungen erklären läßt, welche durch die von der ungleichen Verteilung des Wechselstromes in den äußeren Belegungen der zu verschiedenen Punkten der Quecksilberoberfläche gehörigen Doppelschichten hervorgerufenen Potentialunterschiede verursacht wird. Dieser Potentialunterschied ist zur Elektrodenfläche tangential, und seine Richtung wechselt mit dem Wechselstrom. Die Flüssigkeitsströmung wechselnder Richtung zerstört die Diffusionsschicht, was den depolarisierenden Quecksilberionen das Erreichen der Elektrodenoberfläche erleichtert, und daher die Depolarisation erhöht.

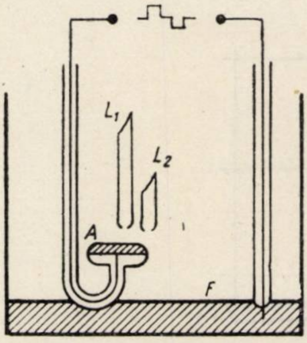


Bild 4. — Schema der Versuchseinrichtung zur Untersuchung der tangentialen Potentialunterschiede.

Die an der Quecksilberelektrode zustandegekommenen Potentialunterschiede haben wir auf anschauliche Weise mittels Viereckimpulsen nachgewiesen. Den durch einen elektronischen Generator hergestellten Viereckstrom legten wir an die Elektroden *A* und *F* (Bild 4), und untersuchten die durch die periodischen Stromstöße an verschiedenen Stellen der Elektrodenoberfläche hervorgerufenen Potentialänderungen mit dem Oszilloskop. Während der Gesamtdauer der positiven und negativen Stromstöße der Viereckimpulse des Generators war die Intensität konstant ($0{,}1-6\cdot10^{-3}$ A/cm^2). Zwischen die positiven und negativen Stromstöße konnten Strompausen eingefügt werden. Die Stärke der einzelnen Stromstöße war unabhängig zwischen $0{,}1\cdot10^{-3}$ und $6\cdot10^{-3}$ A/cm^2 regelbar. Die Frequenz des Viereckstromes konnte zwischen 50 und 500 Hz verändert werden.

Wir führten unsere Versuche an der Quecksilberelektrode in Berührung mit n-KCl-Lösung aus; das Elektrodenpotential war gegenüber der n-Kalomelelektrode negativ. Das Potential der Quecksilberelektrode verschoben wir in dem wir die Intensität der negativen Stromstöße des Viereckstromes größer wählten, als die positiven Stöße, d.h. durch Anwendung asymmetrischen Viereckstromes. Hierdurch erhielt die Elektrode im Zeitmittel den zur Polarisation nötigen negativen Ladungsüberschuß. Das zeitliche Mittel des Potentials der Elektrode *A* (Bild 4), sowie die periodische Änderung des Elektrodenpotentials wurde im Vergleich zur n-Kalomelelektrode gemessen, die durch die Lugginsche Kapillare L_1 bzw. L_2 mit der Quecksilberelektrode verbunden war.

Infolge der geometrischen Verhältnisse der Zelle ist die Stromdichte an den Flächenteilen der Elektrode *A* die zur Elektrode *F* näher liegen, d.h. am Rande, größer als in der Mitte. Die Oszillogramme, welche die durch den Viereckstrom hervorgerufenen periodischen Potentialschwankungen wiedergeben, sind verschieden, je nach dem, ob die Lugginsche Kapillare sich in der Lage L_1 oder L_2, d.h. in der Mitte oder am Rand der Elektrode befindet.

Bei −0,1 V und 50 Hz zeigt das Oszillogramm in der Lage L_1 die Form aus Bild 5*a*, und über dem Rand (Lage L_2) die Form aus Bild 5*b*.

Die zwei Typen der Oszillogramme unterscheiden sich hauptsächlich bezüglich der Potentialänderungen während der Strompause. Nach dem negativen Stromstoß, in der Strompause ändert sich das Potential unter den Verhältnissen, die Bild 5*a* entsprechen, zuerst in negativer Richtung, und kehrt dann langsam in die positive Richtung um, während unter den Bedingungen, die Bild 5*b* entsprechen, das Potential sich anfangs schnell, dann langsamer in positiver Richtung ändert. Die Potentialänderungen, die in der Pause nach dem positiven Stromstoß auftreten, sind aus den Bildern ebenfalls ersichtlich. Die Potentialsprünge, die am Anfang und Ende der Stromstöße auftreten, werden durch den Ohmschen Spannungsabfall verursacht, der durch den Strom am Widerstand der Lösung auf der Strecke zwischen Öffnung der Kapillare und der Elektrodenoberfläche auftritt.

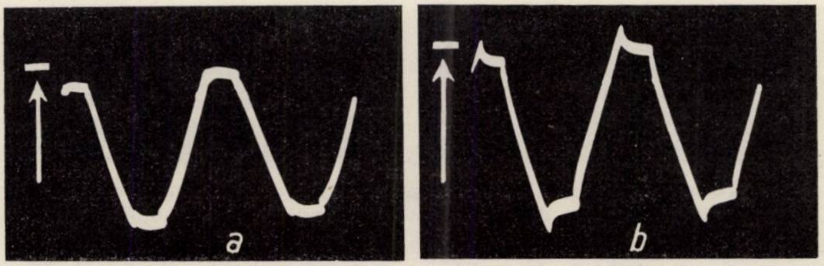


Bild 5. — Oszillogramm des unterbrochenen Viereckstromes: *a*, mit Kapillare über der Mitte der Elektrode; *b*. mit Kapillare über dem Rand der Elektrode. Frequenz 50 Hz. Potential −0,10 V.

Die Potentialänderungen, die während den Strompausen auftreten, lassen sich damit erklären, daß die Stromdichte am Rand der Elektrode größer ist, als in der Mitte. Infolgedessen lädt sich die äußere Belegung der Doppelschicht am Rand der Elektrode stärker auf als in der Mitte. Daher tritt ein Potentialunterschied zwischen den Teilen der äußeren Belegung der Doppelschicht auf, die nahe bzw. fern des Randes der Elektrode sind. Am Anfang der Strompause laden sich die Teile der Doppelschicht in der Mitte der Elektrode auf Kosten der am Rande gelegenen, die sozusagen als Stromquelle dienen, weiter auf, bis die tangentialen Potentialunterschiede ausgeglichen sind. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß die Oszillogramme, die von der Mitte der Elektrode aufgenommen werden, am Anfang der Strompause eine weitere Aufladung der dort befindlichen Doppelschicht, dagegen die Aufnahmen die von den am Rande der Elektrode liegenden Kapillaren gemacht werden, eine schnelle Entladung der Doppelschicht zeigen. Im weiteren Verlauf der Strompause verhält sich die Doppelschicht — was das Elektrodenpotential betrifft — über der ganzen Quecksilberfläche einheitlich, und die zeitliche Veränderung wird durch die verhältnismäßig langsame Depolarisation verursacht.

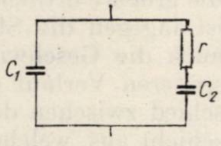


Bild 6. — Schema des Ersatzstromkreises der Elektrode.

Die vorher geschilderten Verhältnisse lassen sich schematisch durch Bild 6 veranschaulichen, in welchem r den Widerstand der Lösung zwischen Rand und Mitte der Elektrode, C_1 den Kondensator am Rand der Elektrode, und C_2 die Kapazität der Doppelschicht über der Mitte der Elektrode darstellt. Dieser Stromkreis aus rein metallischem Widerstand und Kondensatoren, liefert unter sonst dem Vorangehenden entsprechenden Verhältnissen die Oszillogramme aus Bild 7*a* bzw. 7*b*, je nachdem, ob wir die durch Einwirken des unterbrochenen Viereckstromes am Kondensator C_2 oder C_1 auftretende Spannung an das Oszilloskop legten. Wie ersichtlich, gibt der Kondensator C_1, der während des Stromstoßes stärker aufgeladen wurde, während der Strompause einen Teil seiner Ladung an den Kondensator C_2 ab. Die Gestalt dieser Oszillogramme entspricht den an der Quecksilberelektrode aufgenommenen Oszillogrammen 5*a* bzw. 5*b*, was unsere obige Deutung bekräftigt.

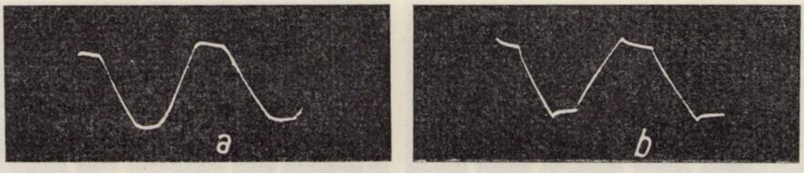


Bild 7. — Oszillogramme am Ersatzstromkreis: *a*, an der Armatur des Kondensators C_2; *b*, an der Armatur des Kondensators C_1 aufgenommen.

In den Oszillogrammen aus Bild 5 gibt es auch Unterschiede in den Potentialänderungen während der Stromstöße. Am Anfang des Stromstoßes ändert sich der Potentialunterschied zwischen den Belegungen der Doppelschicht in der Mitte der Elektrode zuerst langsam (Bild 5*a*), sodann steigt die Geschwindigkeit der Änderung. Am Rand der Elektrode hingegen ändert sich der Potentialunterschied zwischen Elektrode und Lösung anfangs schnell, dann langsamer (Bild 5*b*). Wir können annehmen, daß die Kapazität der Doppelschicht je Flächeneinheit bei gleichem Potential am Rand und in der Mitte der Elektrode die gleiche ist, d.h. daß die schnellere Aufladung der Doppelschicht am Anfang des Stromstoßes am Rand der Elektrode durch die größere örtliche Stromdichte verursacht wird. In der Mitte der Elektrode ist dagegen die Stromdichte am Anfang der Stromstöße geringer, daher ist auch die Geschwindigkeit der Aufladung der Doppelschicht geringer. Im späteren Verlauf der Stromstöße bildet sich allmählich der Potentialunterschied zwischen den verschiedenen Teilen der äußeren Belegung der Doppelschicht aus, welcher die Verteilung der Stromdichte auf der Elektrodenoberfläche mit der Zeit ausgleicht. Demnach wird die Stromverteilung über der Elektrodenoberfläche gleichmäßig, wenn an verschiedenen Stellen der Elektrode zwischen den äußeren Belegungen der Doppelschicht jener Potentialunterschied zustandekommt, welcher am Widerstand der Flüssigkeitsschicht zwischen diesen Stellen gemäß dem Ohmschen Gesetz entspricht. Die ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte am Anfang der Stromstöße ist derjenigen ähnlich, die infolge der unvollständigen Streuung von Galvanisierbädern auftritt. In solchen Bädern bleibt aber die ungleichmäßige Stromverteilung bestehen, während unter unseren Versuchsbedingungen an Quecksilberoberflächen die Stromverteilung schnell gleichmäßig wird. Dies steht damit in Zusammenhang, daß die Depolarisation in den galvanischen Bädern viel größer ist, als unter den Verhältnissen unserer Versuche.

Die Annahme, daß an der Quecksilberoberfläche tangentiale Strömungen entstehen, haben wir unmittelbar nachgewiesen [4], und die früheren Beobachtungen von Stackelberg, Antweiler und Kieselbach [5] in möglichst einwandfreier Weise bestätigt. Aus unseren Versuchen läßt sich schließen, daß durch den Wechselstrom sowohl die Strömung des Quecksilbers als auch die Elektrolytlösung zustandekommt.

Die Tatsache, daß die depolarisierende Wirkung des Wechselstromes beim Potential des Maximums der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers praktisch verschwindet, und bei Entfernung des Potentials in beider Richtung wächst, weist darauf hin, daß diese Erscheinung mit der Doppelschicht an der Quecksilberelektrode im Zusammenhange steht. Im elektrokapillaren Maximum ist die Oberflächenladung des Quecksilbers null, bei Verschiebung des Elektrodenpotentials in beiden Richtungen wächst die Oberflächenladung.

Um den Zusammenhang zwischen der Ladung der Quecksilberoberfläche und die Änderung der Depolarisation durch Wechselstrom zu finden, haben wir die Oberflächenladung unter unseren Versuchsbedingungen durch Messung der Polarisationskapazität bestimmt. Dann haben wir rechnerisch untersucht, welche Ansätze denselben Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und Depolarisationsänderung liefern, der sich aus den Versuchen ergibt. Wir haben gefunden, daß die Rechnungen mit der Erfahrung annähernd

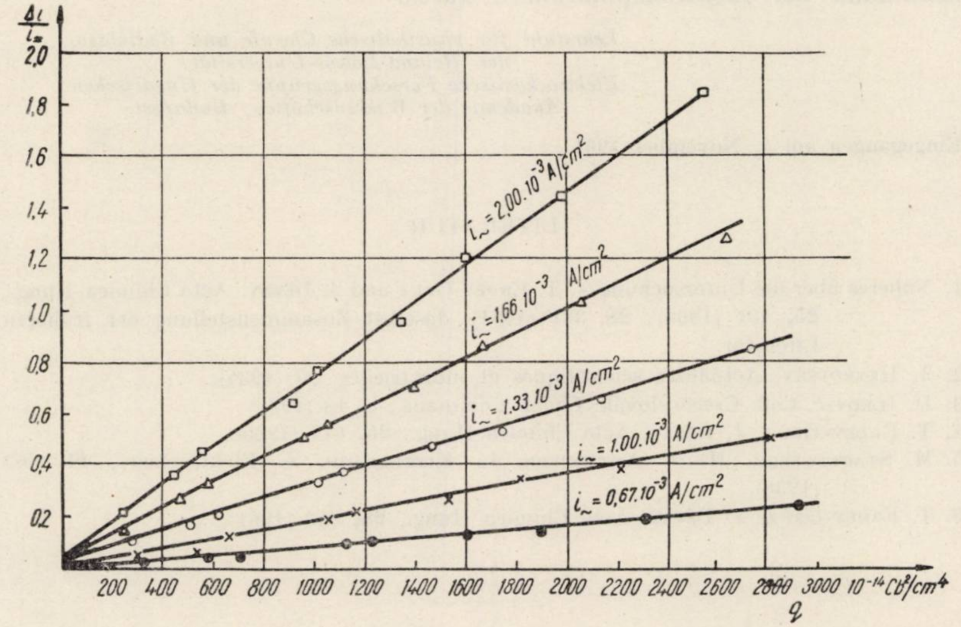


Bild 8. — Durch Sinusstrom der Frequenz 250 Hz hervorgerufene relative Depolarisationserhöhung in n-KCl-Lösung als Funktion von *q*.

übereinstimmen, wenn wir annehmen, daß die Depolarisationserhöhung der kinetischen Energie bzw. dem Quadrat der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsschicht proportional ist [6]. Unter diesen Bedingungen ergibt die Rechnung für die relative Depolarisationserhöhung

$$\frac{\Delta i}{i_{=}} = k i_{\sim}^{2} T^{2} \left(Q_V - \frac{\sqrt{2}}{3\pi} i_{\sim} T Q_V + \frac{1}{8\pi^2} i_{\sim}^{2} T^{2} \right) = k i_{\sim}^{2}\, T^{2} q,$$

wo Δi die Änderung der Stromdichte der Depolarisation, T die Dauer einer Periode des sinusförmigen Wechselstromes, Q_V die dem durchschnittlichen Potential V entsprechende Ladungsdichte der Quecksilberoberfläche, k eine Proportionalitätskonstante ist. Wenn wir den Klammerausdruck kurz mit q bezeichnen, so folgt aus dem obigen Ausdruck, daß bei konstanter Frequenz und Stärke des Wechselstromes die relative Depolarisationserhöhung als Funktion der Oberflächenladung sich proportional q ändert. Diese Folgerung steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung, was z.B. aus Bild 8 ersichtlich ist. In diesem Bild sind die relativen Depolarisationserhöhungen an Quecksilberelektroden in reiner KCl-Lösung gegen q aufgetragen, bei verschiedenen (entlang der einzelnen Kurven konstanten) Wechselstromdichten. Wie ersichtlich, liegen die experimentellen Punkte an je einer Geraden. Es sei darauf hingewiesen, daß die relativen Depolarisationserhöhungen auf die entsprechenden Geraden fallen, unabhängig davon, ob sie bei Elektrodenpotentialen beobachtet wurden, die negativer oder positiver als das Potential des Maximums der Elektrokapillarkurve waren.

Lehrstuhl für physikalische Chemie und Radiologie
der Roland-Eötvös-Universität;
Elektrochemische Forschungsgruppe der Ungarischen
Akademie der Wissenschaften, Budapest.

Eingegangen am 4. November 1961

LITERATUR

1. Näheres über die Untersuchung s. T. Erdey-Grúz und J. Dévay, Acta Chimica Hung., **25,** 401 (1960); **28,** 331 (1961), daselbst Zusammenstellung der früheren Literatur.
2. J. Heyrovsky, Actualités scientifiques et industrielles, *90* (1934).
3. D. Ilkovič, Coll. Czechoslovak. Chem. Communs., **8,** 13 (1936).
4. T. Erdey-Grúz, J. Dévay, Acta Chimica Hung., **25,** 419 (1960).
5. M. Stackelberg, H. J. Antweiler, L. Kieselbach, Z. Elektrochem., **44,** 663 (1938).
6. T. Erdey-Grúz, J. Dévay, Acta Chimica Hung., **28,** 343 (1961).

DIE AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN VERDÜNNTER LÖSUNGEN IN LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN

VON

H. FLOOD und K. GAMLEM

(Trondheim, Norwegen)

Es wird die folgende vereinfachte Formel für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in verdünnten Lösungen gemischter Lösungsmittel $\gamma x(AB)$, aus den Aktivitätskoeffizienten in den reinen Lösungsmittelkomponenten, $\gamma x(A)$ und $\gamma x(B)$, gegeben: $\ln \gamma x\,(AB) = N_A \ln \gamma x\,(A) + N_B \ln \gamma x\,(B) + N_B \log K^z - z \log (N_A - KN_B)$, wo N_A und N_B die Molenbrüche von A und B im Lösungsmittelgemisch, z die Koordinationszahl von x und $K = [\gamma x\,(A)/\gamma x\,(B)]^{1/z}$ darstellen. Die Formel ist für folgende Systeme geprüft worden:

J_2 in Schwefelkohlenstoff — Kohlenstofftetrachlorid
Br_2 in Schwefelkohlenstoff — Kohlenstofftetrachlorid
J_2 in Benzol — Essigsäure
S_8 in Benzol — Essigsäure
J_2 in Glycerin — Wasser
$HgCl_2$ Äthyläther — Chloroform
H_3BO_3 Amylalkohol — Schwefelkohlenstoff
O_2 in Fe — Ni.

Die Berechnung der Löslichkeit eines Stoffes in einem binären Lösungsmittelgemisch aus den als bekannt vorausgesetzten Löslichkeiten in den reinen Lösungsmittelkomponenten und ihrem Mischungsverhältnis, ist schon von mehreren Verfassern besprochen worden.

C. Wagner [1] hat eine Formel für schwer lösliche Substanzen abgeleitet unter den vereinfachenden Voraussetzungen, daß

a) die Lösungsmittelkomponenten A und B eine ideale Lösung bilden, *b)* die statistische Verteilung der *A*- und *B*-Moleküle durch die Anwesenheit der Moleküle der gelösten Substanz *X* nicht gestört wird (d.h., daß das Verhältnis zwischen der Anzahl der *A*- und *B*-Moleküle der ersten Koordinationssphäre eines *X*-Moleküls dasselbe ist wie in dem übrigen *A*-*B*-Gemisch; dies setzt aber voraus, daß der Unterschied der Löslichkeiten von *X* in reinem *A* und *B* nicht zu groß ist),

c) die Bindungsenergien zwischen den *X*-*A*- und *X*-*B*-Molekülen in dem *A*-*B*-Gemische dieselben wie in den reinen Lösungsmitteln sind;

d) die Koordinationszahl z von *X* sowohl in den reinen Komponenten *A* und *B* als auch in dem *A*-*B*-Lösungsmittelgemisch dieselbe ist.

Es folgt daraus für den Aktivitätskoeffizienten γ_X von *X:*

$$\gamma_{X(AB)} = N_A \gamma_{X(A)}^{1/z} + N_B \gamma_{X(B)}^{1/z}$$

wo N_A und N_B die Molenbrüche von *A* und *B* in dem Lösungsmittelgemisch sind.

Der Grenzwert $z = \infty$ entspricht einer logarithmisch-linearen Gleichung der Form

$$\log \gamma_{X(AB)} = N_A \log \gamma_{X(A)} + N_B \log \gamma_{X(B)} \qquad (1)$$

Die logarithmische Linearität ist aber schon für niedrige Werte der Koordinationszahl recht gut erfüllt.

Der Fall nicht idealer *A*-*B*-Mischungen wurde von L. S. Darken [2] und später von C. B. Allcock und F. D. Richardson [3] behandelt.

Von letzteren wurde die Formel

$$\ln \gamma_{X(AB)} = N_A \log \gamma_{X(A)} + N_B \log \gamma_{X(B)} - N_A \log \gamma_{A(AB)} - N_B \log \gamma_{B(AB)} \qquad (2)$$

abgeleitet.

Die Anwendbarkeit dieser Formel für Lösungsmittelgemische mit relativ starken Bindungskräften zwischen *A* und *B*, z.B. H_2 in flüssigen Fe-Si-[2], Cu-Sn-[3], Al-Sn-[3] Gemischen ist in den oben erwähnten Arbeiten bewiesen worden.

Aber auch diese Formel ist auf den Fall beschränkt, in dem das *A*/*B*-Verhältnis der ersten Koordinationsschichte von *X* (N'_A/N'_B) dasselbe wie das Mischungsverhältnis des Lösungsmittelgemisches (N_A/N_B) ist, was aber bedeutet, daß der Unterschied der Aktivitätskoeffizienten von *X* in reinen *A*- und *B*-Lösungen gering ist. Sind aber die Löslichkeiten von *X* in *A* und *B* größenordnungsgemäß verschieden, so gilt diese Annahme nicht mehr. Es kommt eine freiwillige Austauschreaktion zwischen den Molekülen der ersten Koordinationsschicht und denen der übrigen Lösung hinzu, die sich durch das Schema

$$A' + B = A + B'$$

ausdrücken läßt.

Offenbar macht sich der Unterschied zwischen N' und N in zwei Hinsichten bemerkbar. Erstens wird die Lösungswärme von *X* vergrößert, zweitens kommt eine Entropieänderung hinzu.

Eine Berechnung dieser Effekte ist neuerdings von C. B. Allcock und F. D. Richardson [4] ausgeführt worden.

Ausgehend von einem statistischen Ansatz

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{N_B}{N_A}\, e^{w/z\cdot RT}$$

wo n_A und n_B die Zahl der A- und B-Moleküle der ersten Koordinationssphäre von X und w/z die Energieänderung für den Austauch eines B-Moleküls mit einem A-Molekül bedeuten, werden folgende Ausdrücke abgeleitet

$$N'_A = N_A/(KN_B + N_A)$$

$$N'_B = KN_B/(KN_B + N_A)$$

worin

$$K = [\gamma_{X(A)} \cdot \gamma_{B(AB)}/\gamma_{X(B)} \cdot \gamma_{A(AB)}]^{1/z}$$

die zusammen mit der Gleichung

$$\begin{aligned} \log \gamma_{X(AB)} &= N'_A \log \gamma_{X(A)} + N'_B \log \gamma_{X(B)} \quad (\Delta_{\mathrm{I}}) \\ &+ z\,(N'_A \log N'_A/N_A + N'_B \log N'_B/N_B) \quad (\Delta_{\mathrm{II}}) \qquad (3) \\ &- N'_A \log \gamma_{A(AB)} - N'_B \log \gamma_{B(AB)} \quad (\Delta_{\mathrm{III}}) \end{aligned}$$

den gesuchten Zusammenhang zwischen $\gamma_{X(AB)}$ und $\gamma_{X(A)}$, $\gamma_{X(B)}$ sowie $\gamma_{A(AB)}$ und $\gamma_{B(AB)}$ liefert.

Δ_{I} entspricht dem energetischen Beitrag, Δ_{II} dem Entropiebeitrag und Δ_{III} dem Beitrag der Abweichung von der Idealität des A-B-Gemisches.

Unsicher bei dieser Ableitung ist der obenerwähnte statistische Ansatz. Dieses wird durch Vergleich mit der thermodynamischen Formulierung des Austauschgleichgewichtes ersichtlich.

$$A' + B = A + B'$$

$$\frac{N'_B}{N'_A} = \frac{N_B}{N_A}\, \underbrace{\frac{\gamma_B\, \gamma'_A}{\gamma_A\, \gamma'_B}}_{\alpha} \cdot e^{-\Delta G/RT}$$

wobei

$$e^{-\Delta G/RT} \simeq e^{-\Delta H/RT} \simeq \left| \frac{\gamma_{X(A)}}{\gamma_{X(B)}} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right]^{1/z} = K\,.$$

Man sieht, daß die Vernachlässigung des Faktors α, die Annahme einschließt, daß sowohl das A-B- als auch das A'-B'-Gemisch sich ideal verhält (sogar wenn angenommen wird, daß das A-B-Gemisch von der Idealität Abweichungen derselben Größenordnung wie $A'-B'$ aufweist, ist $\alpha \gtreqless 0$ da $N \neq N'$). Tatsächlich müßten die Änderungen von γ_A und γ_B mit der Zusammensetzung den α-Faktor erheblich stärker als den Faktor K beeinflussen, da sie in letzterem nur in den Potenzen von $1/z$ auftreten. Dieser Einfluß ist aber schwer abschätzbar.

Unter diesen Umständen erscheint es sinnvoll, allgemein die Annahme einzuführen, daß die A-B-Gemische (und auch die A'-B'-Gemische) sich als ideal verhalten, wodurch sich die Formel für $\gamma_{X(AB)}$ wesentlich vereinfachen läßt. Diese Annahme scheint aber nur dann berechtigt zu sein, wenn der Unterschied der Bindungsenergie $X-A$ und $X-B$ wesentlich größer ist, als die Differenz der Bindungsenergien

$$|\, 2\,(A - B) - (A - A) - (B - B)\, | \, .$$

Zunächst vereinfacht sich dann die Formel (3) zu

$$\begin{aligned} \log \gamma_{X(AB)} &= N'_A \log \gamma_{X(A)} + N'_B \log \gamma_{X(B)} && (\Delta_{\mathrm{I}}) \\ &+ z\,(N'_A \log N'_A/N_A + N'_B \log N'_B/N_B) && (\Delta_{\mathrm{II}}) \end{aligned} \qquad (4)$$

und

$$K = \left| \frac{\gamma_{X(A)}}{\gamma_{X(B)}} \right|^{1/z} .$$

Der Energiebeitrag Δ_{I} kann dann aber folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\Delta_{\mathrm{I}} = N_A \log \gamma_{X(A)} + N_B \log \gamma_{X(B)} + \Delta_E ,$$

wo

$$\Delta_E = \frac{(1-K)\,N_A \cdot N_B}{[1-(1-K)\,N_B]} \log K^z .$$

Der Entropiebeitrag Δ_{II}, der ebenfalls von z und $\gamma_{X(A)}/\gamma_{X(B)}$ abhängt, kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Delta_{\mathrm{II}} = \left[\frac{K \cdot N_B}{1-(1-\mathrm{K})\,N_B} \log K^z + z \log\,[1-(1-K)\,N_B] \right] .$$

Man gelangt auf diese Weise schließlich zu der Formel

$$\log \gamma_{X(AB)} = N_A \log \gamma_{X(A)} + N_B \log \gamma_{X(B)} + \Delta \qquad (5\,\mathrm{a})$$

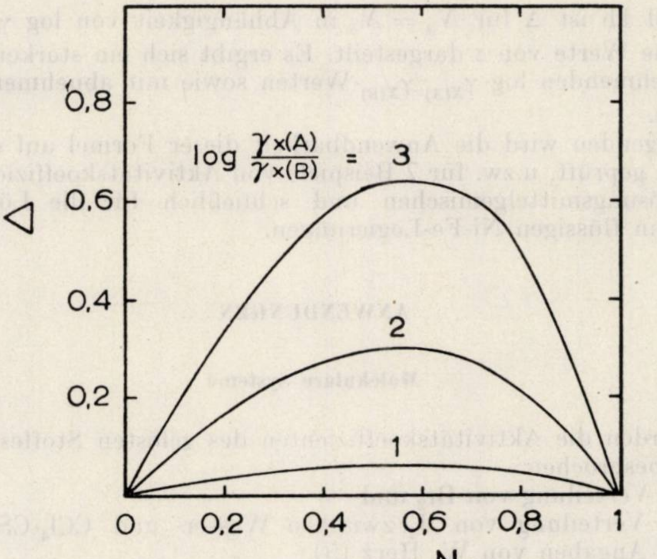
wo

$$\Delta = N_B \log K^z - z \log\,(N_A + KN_B)$$

oder noch einfacher

$$\log \gamma_{X(AB)} = \log \gamma_{X(A)} - z \log\,[1-(1-K)\,N_B] \; . \qquad (5\,\mathrm{b})$$

In Bild 1 a ist Δ in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches für verschiedene Werte von $\log \gamma_{X(A)}/\gamma_{X(B)}$ (für $z = 8$) wiedergegeben. Hervorzuheben wäre die steigende Asymmetrie mit wachsendem Unterschied zwischen $\gamma_{X(A)}$ und $\gamma_{X(B)}$.



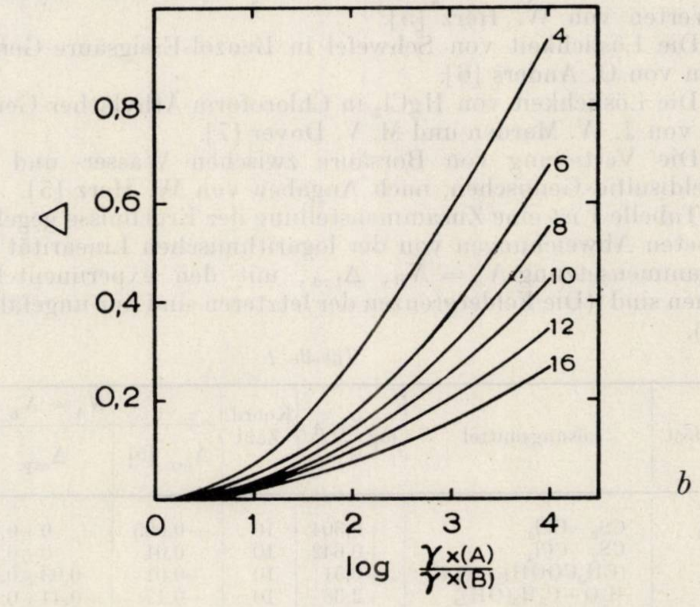


Bild 1 a. — Δ in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches für verschiedene Werte von $\log \gamma_{X(A)}/\gamma_{X(B)}$ (für $z=8$). — b. Δ für $N_A=N_B$ in Abhängigkeit von $\log \gamma_{X(A)}/\gamma_{X(B)}$ für verschiedene Werte von z.

In Bild 1b ist Δ für $N_A = N_B$ in Abhängigkeit von $\log \gamma_{X(A)}/\gamma_{X(B)}$, für verschiedene Werte von z dargestellt. Es ergibt sich ein starker Anstieg von Δ mit zunehmenden $\log \gamma_{X(A)}/\gamma_{X(B)}$-Werten sowie mit abnehmender Koordinationszahl.

Im folgenden wird die Anwendbarkeit dieser Formel auf einige Literaturangaben geprüft, u.zw. für 7 Beispiele von Aktivitätskoeffizienten in organischen Lösungsmittelgemischen und schließlich für die Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigen Ni-Fe-Legierungen.

ANWENDUNGEN

Molekulare Systeme

Es werden die Aktivitätskoeffizienten des gelösten Stoffes in folgenden Systemen besprochen:

1. Die Verteilung von Br_2 und
2. die Verteilung von J_2 zwischen Wasser- und CCl_4-CS_2-Gemischen; beide nach Angaben von W. Herz [5].
3. Die Löslichkeit von J_2 in Benzol-Essigsäure-Gemischen, nach Angaben von O. Anders [6].
4. Die Verteilung von J_2 zwischen CCl_4- und Wasser-Glycerin-Gemischen nach Werten von W. Herz [5].
5. Die Löslichkeit von Schwefel in Benzol-Essigsäure-Gemischen, nach Angaben von O. Anders [6].
6. Die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Chloroform-Äthyläther-Gemischen, nach Werten von J. W. Marden und M. V. Dover [7].
7. Die Verteilung von Borsäure zwischen Wasser- und Amylalkohol-Schwefeldisulfid-Gemischen, nach Angaben von W. Herz [5].

In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der Ergebnisse gegeben, worin die berechneten Abweichungen von der logarithmischen Linearität für Gemische der Zusammensetzung $N_A = N_B$, $\Delta_{1:1}$, mit den experimentell gefundenen verglichen sind (Die Fehlergrenzen der letzteren sind nur ungefähr abgeschätzt worden).

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Gelöst	Lösungsmittel	$\log \frac{\gamma_{x(A)}}{\gamma_{x(B)}}$	Koord. Zahl z	$N_A = N_B = 0,5$		
					$\Delta_{\text{ber.}}$ [5]	$\Delta_{\text{exp.}}$	$-(N_A \log \gamma A + N_B \log \gamma B)$
1	Br_2	CS_2-CCl_4	+0,304	10	−0,005	0±0,05	≃ −0,007
2	J_2	CS_2-CCl_4	+0,642	10	−0,01	0±0,05	≃ −0,007
3	J_2	$(CH_3COOH)_2-C_6H_6$	+0,51	10	−0,01	−0,03±0,05	≃ −0,2
4	J_2	$H_2O-C_3H_5(OH)_3$	+2,36	10	−0,17	−0,44±0,05	ca. +0,2
5	S_8	$(CH_3COOH)_2-C_6H_6$	+1,56	16	−0,04	−0,03±0,1	≃ −0,2
				12	−0,06	−0,03±0,1	
6	$HgCl_2$	$CHCl_3-(C_2H_5)_2O$	1,43	10	−0,06		≃ +0,15
				6	−0,11	−0,13±0,05	
7	H_3BO_3	$CS_2-C_5H_{11}OH$	~2,5	10	−0,3	−2,0	(+0,05)

In den Bildern 2, 3, 4, 6, 7 und 8 sind die berechneten und experimentell gefundenen Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches in den einzelnen Systemen gezeigt.

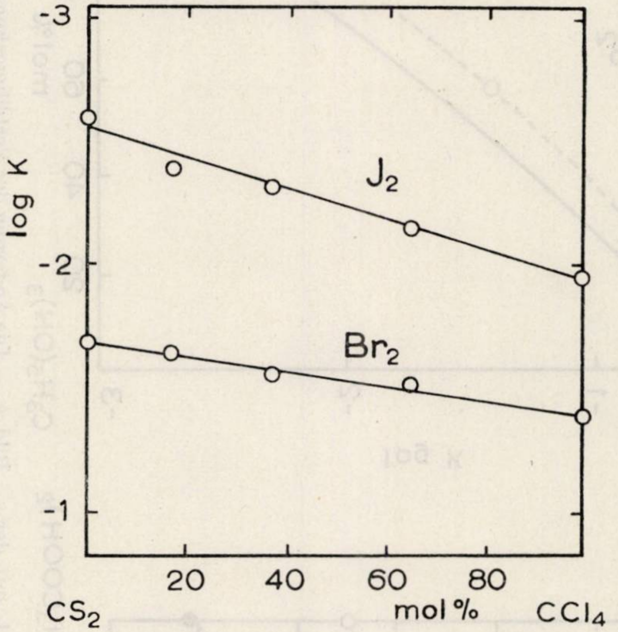


Bild 2. — Die Änderung der Verteilungskonstanten von J_2 und Br_2 mit der Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches

$$\log K = \log \frac{N_{\mathrm{Hal}_2}(\mathrm{H_2O})}{N_{\mathrm{Hal}_2}(\mathrm{CS_2} + \mathrm{CCl_4})} .$$

Bei den ersten drei Systemen unterscheidet sich die Größe der gelösten Moleküle von denen der beiden Lösungsmittelkomponenten nicht sehr. (Die Hauptachse des J_2-Moleküls $\simeq$ 6,8 Å, $Br_2 \simeq$ 6,2 Å, $CS_2 \simeq$ 7,2 Å, der Kugeldurchmesser des CCl_4-Moleküls $\simeq$ 7 Å).

Für diese Systeme sollte man deshalb eine Koordinationszahl von der Größenordnung 10—11 erwarten, wobei die Δ-Korrektionen vernachlässigt werden können. Dasselbe gilt auch für die S_8-Lösungen in Benzol-Essigsäure, wo z wahrscheinlich größer als 12 ist.

Die berechneten Abweichungen sind für die Systeme 1—6 von der richtigen Größenordnung.

Die Löslichkeitswerte von J_2 sowie von S_8 in Benzol-Essigsäuregemischen zeigen eindeutig, daß die Essigsäuremoleküle als Dimere, $(CH_3\,COOH)_2$, vorliegen, da sich bei Annahme von Monomeren eine unverständliche Anomalie der berechneten Löslichkeiten beider Substanzen ergeben würde.

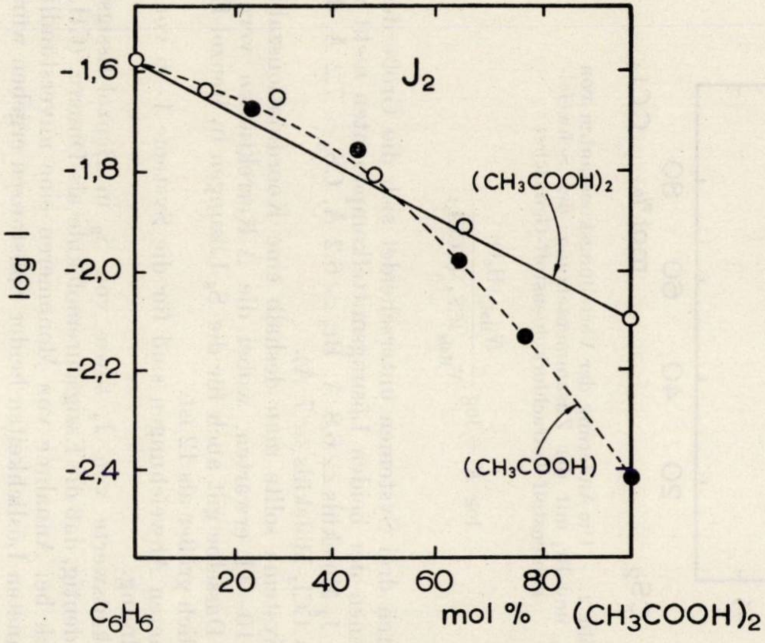


Bild 3. — Die Änderung der Löslichkeit (mol %) von J_2 mit der Zusammensetzung des Benzol-Essigsäure-Gemisches.

Die ausgezogene Kurve wurde nach [5] mit $z = 10$ unter der Annahme $(CH_3COOH)_2$ Moleküle berechnet.

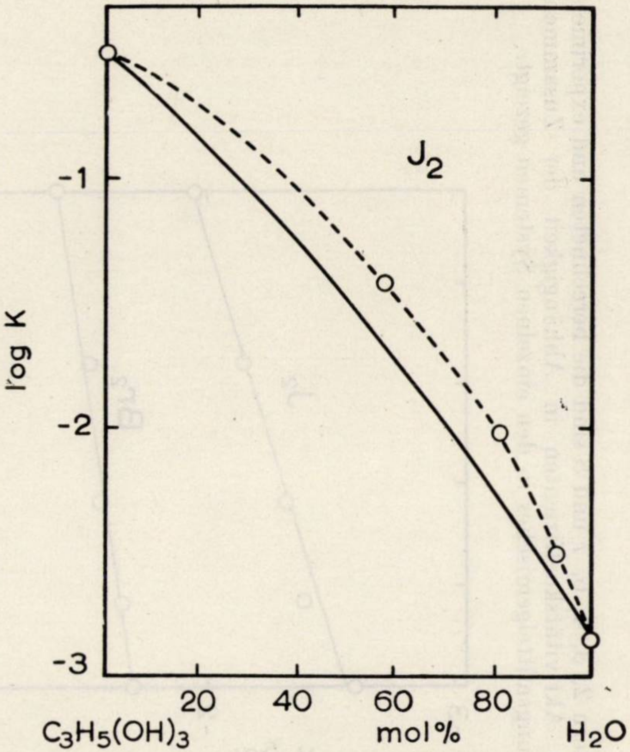


Bild 4. — Die Änderung der Verteilungskonstanten von J_2 mit der Zusammensetzung des Glycerin-Wasser-Gemisches:

$$\log K = \log \frac{N_{J_2}(\text{Glyc} - \text{Wasser})}{N_{J_2}(\text{CHCl}_3)}\,.$$

Die ausgezogene Kurve wurde nach [5] mit $z = 10$ berechnet.

Relativ große Abweichung zeigen die Lösungen von J_2 in Wasser-Glycerin-Gemischen. Zwei Ursachen können dafür verantwortlich sein. Erstens ist die Koordinationszahl von J_2 in H_2O und $C_3H_5(OH)_3$ sicherlich nicht dieselbe, zweitens zeigen die Wasser-Glycerin-Gemische ziemlich starke negative Abweichungen von der Idealität. Wie aus der letzten Spalte der Tabelle 1 ersichtlich, führt ein Zusatzglied gemäß der Formel (2) zu noch größeren Abweichungen.

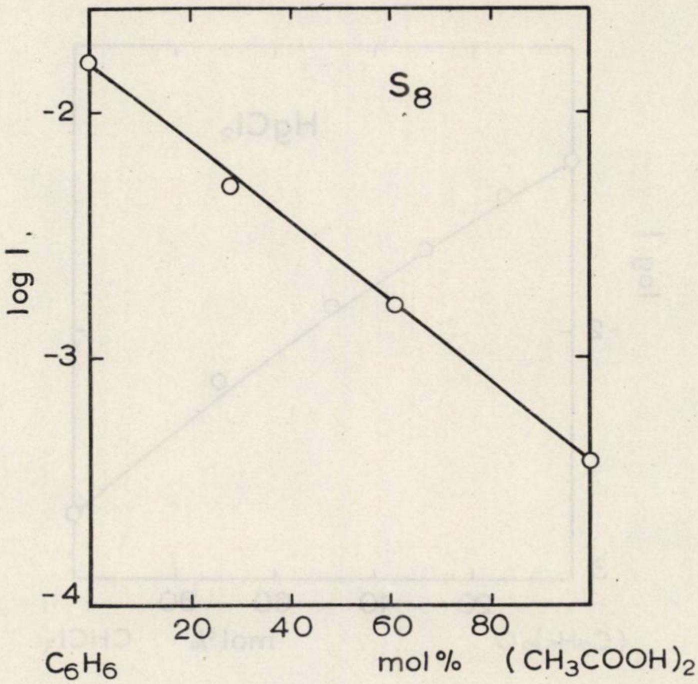


Bild 5. — Die Änderung der Löslichkeit von Schwefel (mol %) mit der Zusammensetzung des Benzol-Essigsäure-Gemisches. (Die ausgezogene Kurve wurde mit $z = 16$ berechnet).

Nur ein System des Verteilungsgleichgewichtes von Borsäure zwischen Wasser und Amylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen, weist sehr große Unterschiede zwischen den berechneten und experimentellen Werten auf (Bild 7). $\Delta_{1:1\,(\text{ber.})}$ müßte von der Größenordnung 0,3 sein, während $\Delta_{\max\,(\text{exp})}$ von der Größenordnung 2 ist.

Derartige große Abweichungen sind besonders dann zu erwarten, wenn die Bindungskräfte zwischen dem gelösten Molekül *X* und den Molekülen der beiden Lösungsmittelkomponenten *A* und *B* von verschiedenem Typus sind.

Die beobachteten Löslichkeiten der Borsäure können einfach dadurch erklärt werden, daß die Hauptmenge der Borsäure in der Alkoholphase als Ester vorliegt, entsprechend dem Gleichgewicht

$$B(\mathrm{OH})_{3(\mathrm{W})} + Am\mathrm{OH}_{(\mathrm{M})} = B(\mathrm{OH})_2 Am\mathrm{O}_{(\mathrm{M})} + \mathrm{H_2O}_{(\mathrm{W})}$$

(W = Wasser, M = Mischung)

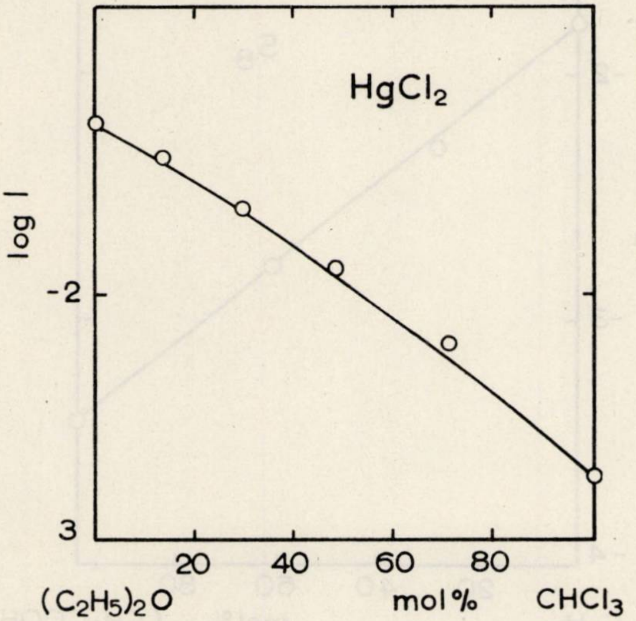


Bild 6. — Die Änderung der Löslichkeit von $HgCl_2$ (mol %) mit der Zusammensetzung des Äthyläther-Chloroform-Gemisches. Die ausgezogene Kurve wurde nach (6) mit $z = 8$ berechnet.

Da dieses Gleichgewicht stark nach links verschoben ist (die Borsäure konzentration ist in Wasser größer als in Amylalkohol), dürfte sich ein merklicher Einfluß einer zweiten Stufe der Esterbildung nicht geltend machen

Folglich gilt:

$$K = \frac{a_{\mathrm{Ester\,(M)}} \cdot a_{\mathrm{H_2O\,(M)}}}{a_{\mathrm{Säure\,(W)}} \cdot a_{\mathrm{Alk\,(M)}}} \simeq \frac{N_{\mathrm{Ester\,(M)}}}{N_{\mathrm{Säure\,(W)}}} \; \frac{1}{N_{\mathrm{Alk\,(M)}} \gamma_{\mathrm{Alk\,(M)}}} = K_{\mathrm{Vert.}} \; \frac{1}{N_{\mathrm{Alk\,(M)}} \gamma_{\mathrm{Alk\,(M)}}}$$

d.h.

$$K_{\mathrm{Vert.}} = K N_{\mathrm{Alk\,(M)}} \cdot \gamma_{\mathrm{Alk\,(M)}}$$

wo $K_{\mathrm{Vert.}}$ die Nernstsche Verteilungskonstante bedeutet.

Die Abweichungen von der Idealität der CS_2—$C_5H_{11}OH$-Gemische sind nicht bekannt, doch müßten orientierende Angaben aus dem verwandten System CS_2 — C_5H_{12} abgeleitet werden können.

Werden aber die Aktivitätskoeffizienten dieses Systems in die obige Gleichung eingeführt, ergeben sich die Verteilungskonstanten in außerordentlich befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (Bild 8).

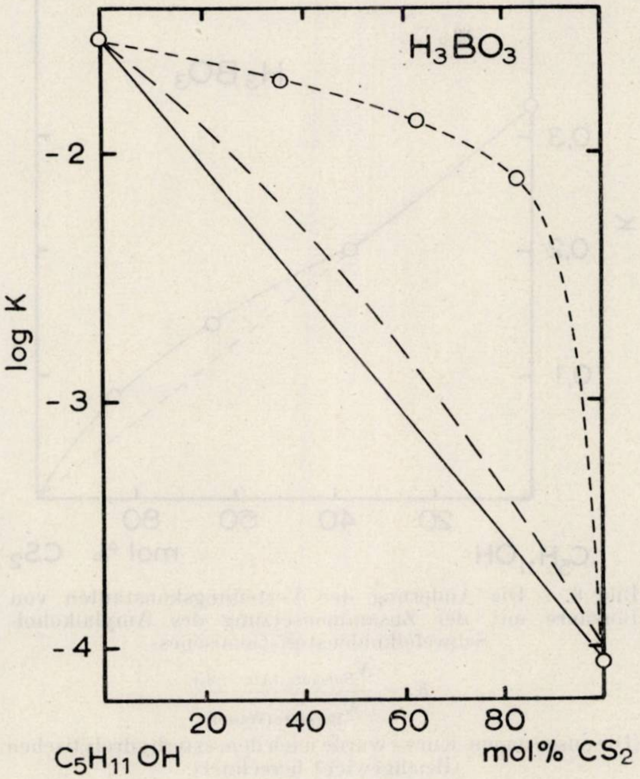


Bild 7. — Die Änderung der Verteilungskonstanten von Borsäure mit der Zusammensetzung des Amylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemisches.

$$\log K = \log \frac{N_{\text{Borsäure (Alk—CS}_2)}}{N_{\text{Borsäure (Wasser)}}}$$

(Die gestrichelte Kurve wurde mit $z = 11$ berechnet).

Einen ähnlichen Fall unter den Metall-Legierungen-Systemen dürfte die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigen Kupfer-Nickel-Legierungen darstellen.

Die Löslichkeit in 11%igen Ni-Cu-Legierungen, verringert sich in 1%igen Ni-Cu-Legierung zu 0,002%. Die Löslichkeit in reinem geschmolzenen Kupfer ist noch unbekannt. Die Anwendung von Gleichungen wie (2) bis (4) sind hier wenig befriedigend, dagegen können die experimentellen Löslichkeiten sehr leicht bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf eine stufenweise Karbidbildung, nach dem Schema

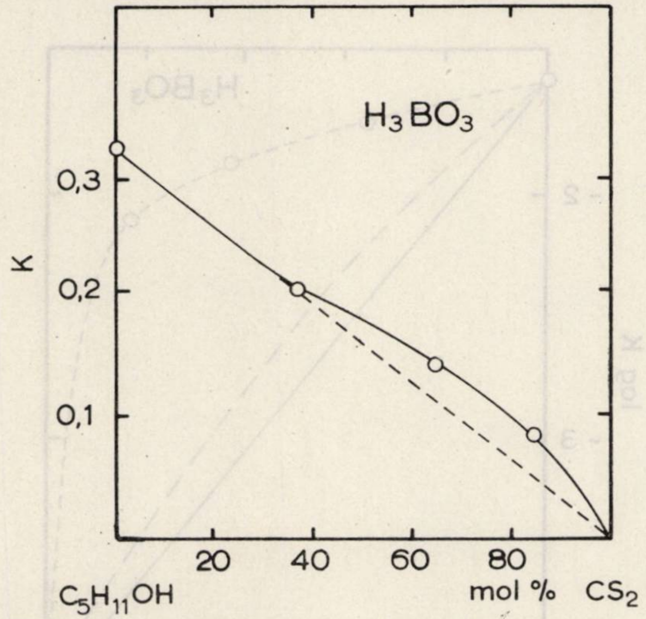


Bild 8. — Die Änderung der Verteilungskonstanten von Borsäure mit der Zusammensetzung des Amylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemisches

$$K = \frac{N_{\text{Borsäure (Alk—CS}_2\text{)}}}{N_{\text{Borsäure (Wasser)}}}$$

(Die ausgezogene Kurve wurde nach dem esterhydrolytischen Gleichgewicht berechnet).

$$\mathrm{Ni} + \mathrm{C} = \mathrm{NiC}$$
$$\mathrm{NiC} + \mathrm{C} = \mathrm{Ni_2C}$$
$$\mathrm{Ni_2C} + \mathrm{C} = \mathrm{Ni_3C}$$

berechnet werden.

Die Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigen Eisen-Nickel-Legierungen

Dieser Fall ist schon von Allcock und Richardson bei Anwendung der Formel (3) eingehend besprochen worden.

Wir wollen hier nur kurz erwähnen, daß unsere vereinfachte Formel (5) mindestens ebenso gute Ergebnisse liefert. Ein großer Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Formeln wäre auch nicht zu erwarten, da die flüssigen Fe-Ni-Legierungen relativ kleine Abweichungen von der Idealität zeigen.

Die Löslichkeit von Sauerstoff ist von Wriedt und Chipman [8] gemessen worden, wobei sie die flüssige Legierung mit einer H_2O-H_2-Atmosphäre in Gleichgewicht brachten. Hieraus wurde

$$K' = pH_2O/pH_2 \cdot \%\, O_{\text{(Legierung)}}$$

in Abhängigkeit von dem Fe: Ni-Verhältnis der Legierung ermittelt.

Wird log K' gegen N_{Ni} aufgetragen, so weichen die experimentellen Werte symmetrisch von einer Geraden ab

$$\Delta_{1:1} \simeq 0{,}36 \pm 0{,}02.$$

Da log $K'_{Fe}/K'_{Ni} = 1{,}7$ ist, ergeben sich für $\Delta_{1:1}$ folgende Werte:

$$z = 10 \quad 6 \quad 4 \quad 2$$
$$\Delta = 0{,}1 \quad 0{,}13 \quad 0{,}20 \quad 0{,}37.$$

Um die berechneten Werte mit den experimentellen in Übereinstimmung zu bringen, muß $z = 2$ gewählt werden. Die Formel (3) setzt eine Koordinationszahl < 2 voraus, um die berechneten Werte mit den experimentellen in Übereinstimmung zu bringen.

Norges Teknisk-Naturvidenskapelige Forskningsrads
Institutt for Silikatforskning
Norges Tekniske Hogskole Trondheim, Norwegen

Eingegangen am 23. Dezember 1961

LITERATUR

1. C. Wagner, Z. physik. Chem., **132,** 273 (1928).
2. L. S. Darken, J. Amer. chem. Soc., **72,** 2909 (1950).
3. C. B. Allcock, F. D. Richardson, Acta Metallurgica, **6,** 385 (1958).
4. — Acta Metallurgica, **8,** 882 (1960).
5. W. Herz, *Nernst Festschrift,* 1912, S. 190.
6. O. Anders, Z. physik. Chem., **164,** 145 (1933).
7. J. W. Marden, M. V. Dover, J. Amer. chem. Soc., **39,** 4 (1917).
8. J. Chipman, H. A. Wriedt, Trans. AIME, **206,** 1195 (1956).

To the 60th birthday of Professor
ILIE C. MURGULESCU

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTION OF SILVER SULPHATE AND POTASSIUM SULPHATE

BY

K. FRØYLAND and T. FØRLAND

(Trondheim, Norway)

The free enthalphy and the entropy of mixing have been measured for solid solutions of silver sulphate and potassium sulphate using concentration cells of the type

$$Ag/(Ag, K)_2SO_4(I) : (Ag, K)_2SO_4(II)/Ag.$$

Diffusion potential is insignificant in the concentration region investigated. The measurements indicate that the Ag^+ ions form groups consisting of two Ag^+ ions in the concentration range 1–20 mol % Ag_2SO_4 at 700°C. At lower concentrations and at higher temperatures the group is dissociated.

Some sulphates and solid solutions of sulphates show high degree of disorder and high electrolytic conductivity in the high temperature range. Both Li_2SO_4 and $NaLiSO_4$ show very small changes in conductivity by melting, and the entropy of fusion of Li_2SO_4 is only 1.6 entropy units [1].

Due to the similarity between solid and liquid state for mixtures of this kind, it may be advantageous to use the study of such solid solutions as a basis for a future study of the liquid mixture, which represents a more difficult problem.

In a previous study of the system $Na_2SO_4 - K_2SO_4$ by Førland and Krogh-Moe [2] it was concluded that when Na_2SO_4 is dissolved in the solid high temperature modification of K_2SO_4, the Na^+ ions occur in groups consisting of two Na^+ ions. The conclusion was based on phase diagram measurements, and it would be important to check this result by independent methods. The phase diagram of the system $Ag_2SO_4 - K_2SO_4$ is similar to the previous phase diagram in the region of high K_2SO_4 content. The system $Ag_2SO_4 - K_2SO_4$ has the advantage that free enthalphy measurements can easily be carried out by EMF measurements of galvanic cells.

EXPERIMENTAL

Concentration cells of the type

$Ag \mid (Ag, K)_2SO_4\ (I) : (Ag, K)_2SO_4(II) \mid Ag$

were investigated. Two kinds of experimental arrangements were used. In the first one, the two electrolytes I and II were contained in two silica crucibles. They were connected by a bent silica tube filled with one or both electrolytes. The silver electrodes, consisting of silver wires, and the silica tube were introduced into the two crucibles at a temperature sufficiently high to keep the electrolyte in the fused state, and the cell was then immediately allowed to cool to a temperature below the melting point of any part of the system.

By heating the electrolyte above the liquidus temperature the silver sulphate would start decomposing. The composition of the electrolyte was therefore checked by chemical analysis, and it was found that the decomposition was minor when the electrolyte was heated only just above the liquidus temperature.

In the second arrangement electrolytes of the desired composition were fused and quenched, then grinded and pressed in the shape of discs of 27 mm diameter and 10—15 mm height. The discs were annealed at about 800°C and sandwiched between two silver sheets, which served as electrodes.

The cell was heated in a resistance furnace. Temperature gradients over the cell were less than 0.3°C. The temperature was controlled with an accuracy of about $\pm$ 0.5°C. The composition of electrolyte II was kept constant at 20 mol per cent Ag_2SO_4, while the content of Ag_2SO_4 of electrolyte I was varied below this value. Measurements were carried out over a temperature range from 600°C to 900°C.

RESULTS AND DISCUSSION

The variation of the EMF of the cell as a function of composition of electrolyte I at a temperature of 700°C is shown in figure 1. The partial free enthalphy per ½ mole of Ag_2SO_4 ($\Delta\overline{G}_{Ag}$) and the EMF of the cell (E) are connected by the equation

$$\Delta\overline{G}_{Ag\,I} = \Delta\overline{G}_{Ag\,II} + \mathfrak{F}\int_{I}^{II} \frac{x_{K^+}}{t_{K^+}}\,dE \qquad (1)$$

where

$\mathfrak{F}$ is Faraday number, x_{K^+} is the ionic fraction of K^+ ions (or the mole fraction of K_2SO_4) and t_{K^+} is the transport number of potassium using the SO_4^{2-} ions as a reference frame [3]. Transport number measurements for solid solutions of $Ag_2SO_4 - K_2SO_4$ have been carried out by Eide, Førland and Reitan *). For the region 0—20 mole per cent Ag_2SO_4 it was found that the transport number of K^+ was approximately equal to its ionic fraction. For $\frac{x_{K^+}}{t_{K^+}} = 1$ eq. (1) becomes

$$\Delta\overline{G}_{\mathrm{Ag\,I}} = \Delta\overline{G}_{\mathrm{Ag\,II}} + \mathfrak{F}\cdot E. \tag{2}$$

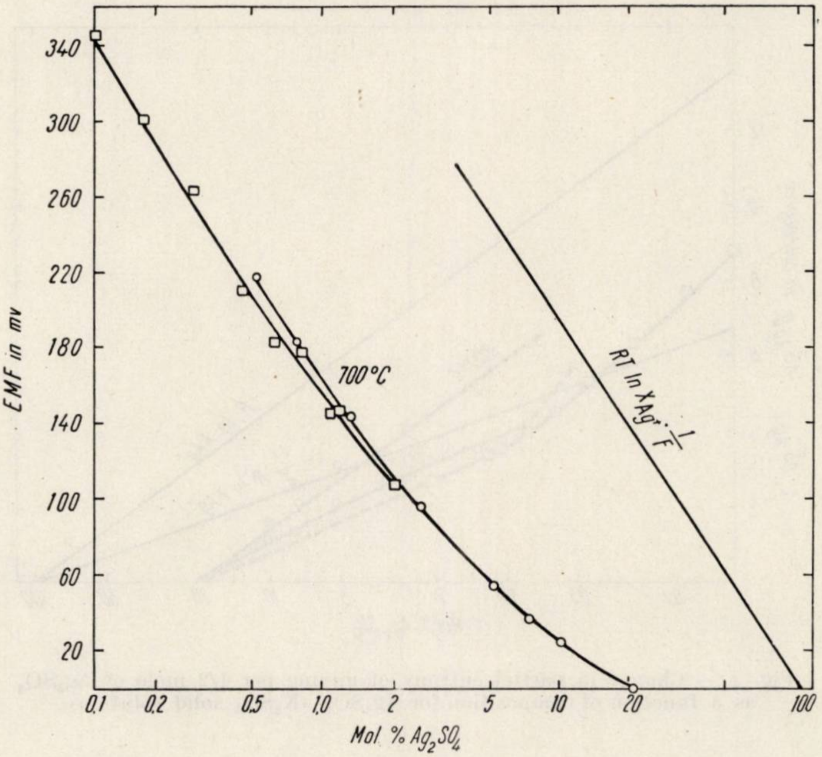


Fig. 1. — The EMF of the cell as a function of composition for $Ag_2SO_4 - K_2SO_4$ solid solutions.

Thus the free enthalphy change is obtained directly from E, and the change in partial entropy per ½ mole of Ag_2SO_4 ($\Delta\overline{S}_{\mathrm{Ag\,I}} - \Delta\overline{S}_{\mathrm{Ag\,II}}$) is obtained from the temperature coefficient of E.

The configurational entropy of mixing for a random mixture of Ag^+ and K^+ ions in a framework of SO_4^{2-} ions is given by the equation (see Temkin [4])

$$\Delta S = -R\,(n_{\mathrm{Ag}^+}\ln x_{\mathrm{Ag}^+} + n_{\mathrm{K}^+}\ln x_{\mathrm{K}^+}) \tag{3}$$

---

*) Unpublished.

where n with index denotes number of moles and R is the gas constant. The partial entropy per ½mole of Ag_2SO_4 then becomes

$$\Delta\bar{S}_{Ag} = -R \ln x_{Ag^+}. \tag{4}$$

It was found that the entropy change according to this equation was about twice the observed entropy change in some concentration and temperature regions.

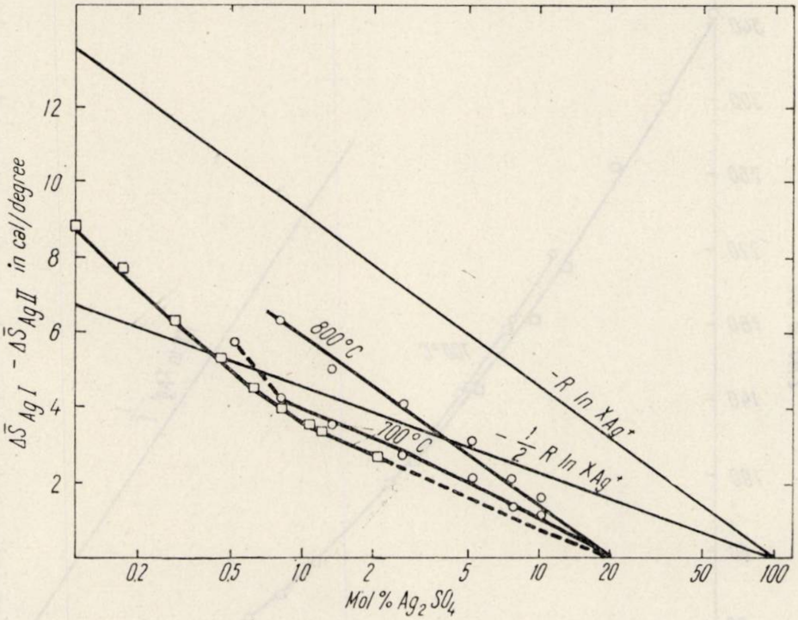


Fig. 2. — Change in partial entropy of mixing per 1/2 mole of Ag_2SO_4 as a function of composition for Ag_2SO_4—K_2SO_4 solid solutions.

Assuming that, by some structural reason, two silver ions are energetically favoured in positions close to each other, the entropy of mixing becomes:

$$\Delta S = -R\left(\frac{n_{Ag^+}}{2} \ln x_{Ag^+} + n_{K^+} \ln x_{K^+}\right) \tag{5}$$

(Cf. Flory's equation for mixtures of polymers and monomers [5] and

$$\Delta \bar{S}_{Ag} = -\tfrac{1}{2}R \ln x_{Ag^+} + \tfrac{1}{2}R(1 - x_{Ag^+}). \tag{6}$$

The change in the last term over the concentration range investigated is negligible compared to the change in the first term of the equation.

In figure 2 the observed change in the partial entropy of mixing per ½ mole Ag_2SO_4 ($\Delta\bar{S}_{Ag\,I} - \Delta\bar{S}_{Ag\,II}$) is plotted as a function of the composition in mole per cent Ag_2SO_4 on a logarithmic scale ($-\log_{10} x_{Ag^+}$). The circular points represent measurements with crucibles, the square points represent measurements with discs.

In the figure there are also drawn lines with a slope corresponding to change in entropy given by $-R \ln x_{Ag^+}$ and $-\frac{1}{2} R \ln x_{Ag^+}$ corresponding to (4) and (6) respectively.

As it is seen from the figure, the entropy change in the region of about 1—20 mole per cent Ag_2SO_4 and at a temperature of 700°C is in fairly good agreement with the formation of $Ag^+ - Ag^+$ pairs in the solid solution. At lower Ag_2SO_4 contents and higher temperatures (800°C) pairs are not formed.

Acknowledgement. Thanks are expressed to Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsrad for financial support.

Institute of Inorganic Chemistry
The Technical University of
Norway
Trondheim, Norway

Received for publication December 15, 1961

REFERENCES

1. Н. К. Воскресенская, Е. Ж. Банашек, Извест. Сектора Физ.-Хим. Анал., Инст. Общей и Неорг. Хим., Акад. Наук СССР, **25**, 150 (1954).
2. T. Førland and J. Krogh-Moe, Acta Chem. Scand., **13**, 1051 (1959).
3. T. Førland, Acta Chem. Scand., **14**, 1381 (1960).
4. M. Темкин, Акта физиохим. СССР, **20**, 411 (1945).
5. J. P. Flory, J. Chem. Phys., **10**, 51 (1942).

BIOCHEMISCHE VERÄNDERUNGEN UNTER DEM TOXISCHEN EINFLUSS VON BENZOL UND ANILIN

VON

V. GALEA

Der Verfasser erweist, daß die subakuten und die chronischen Benzol- und Anilinvergiftungen bei den weißen Ratten offensichtliche biochemische Änderungen des Leber- und Blutglutathions, des A-Vitamins in der Leber sowie der Fraktionen der Bluteiweißstoffe hervorrufen. Gleichzeitig wird die Schutzwirkung des Kaseins sowie die begrenzte Schutzwirkung des A-Vitamins hervorgehoben.

Die Nachforschungen über den schädlichen Einfluß einiger chemischer Agenzien sind von der Registrierung der augenscheinlichen, akuten Erkrankung zur Beobachtung der chronischen Vergiftungen übergegangen. In letzter Zeit aber hat sich der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die biochemischen Veränderungen in den Geweben verlegt, was gestattet, entsprechende prophylaktische Maßnahmen vorauszusehen [22].

Die organischen Verbindungen mit Arylkern erwiesen sich für den Menschen als gefährlich, soweit er mit ihnen arbeitet oder sie sich als Verunreinigungen in medikamentösen Endprodukten befinden. Große Aufmerksamkeit wurde dem Benzol geschenkt, da es schwere Vergiftungserscheinungen hervorruft und als Grundstoff zur Herstellung einer ganzen Reihe organischer Verbindungen mit Arylkern dient, die in der Industrie der organischen Synthesen angewendet werden und eine Gefahrquelle für die Arbeiter darstellen. Die Verbindungen mit Arylkern verhalten sich ähnlich, was ihre Umwandlung im Organismus anbelangt und rufen analoge biochemische Schädigungen hervor. Ihre Umwandlung in Phenolderivate und ihre Bindung als Sulfokonjugate oder Merkapturderivate sind den Verbindungen mit Arylkern gemeinsam. Einen Unterschied im Vergleich zum allgemeinen Verhalten des Benzols und seiner Derivate, bemerkt man bei den Arylamino- und Arylnitroderivaten [24].

Das Anilin gehört, nach seiner DL_{50} zu urteilen, zur Kategorie der mittelmäßigen Gifte (100—500 mg/kg), während aber seine chronischen Auswirkungen auf das Zentralnervensystem und die irreversiblen hämatologischen Schädigungen, die es hervorruft, es auf eine Stufe mit hohem Gefährdungspotential stellen (Goldstein). Es wird metabolisiert indem es eine Reihe von reversiblen Zwischenprodukten durchläuft [19], wobei sich auch sulfokonjugierte Merkapturverbindungen und das Acetylderivat bilden können — der Umwandlungsmechanismus vom Arylaminoderivat zu den Aminophenolen ist eine Übergangsstufe zu Chinon-imin und umgekehrt, die, wie es scheint, zu weniger gefährlichen Verbindungen führt. Andererseits ist bekannt, daß von den organischen Verbindungen mit Arylkern und Aminogruppe einige bestätigte krebserregende Wirkung besitzen [14] (β-Naphtylamin, Benzidin u.a.). Die Kenntnis des Einflusses dieser Wirkungsmechanismen auf den normalen Stoffwechsel einiger Hauptkomponente (Vitamine, Proteine, Hormone usw.) führt zu entsprechenden chemischen Vorbeugungsmaßnahmen.

ARBEITSMETHODEN

In einigen früheren Versuchen verfolgten wir die Schutzwirkung einiger Vitamine (A und B_1) in der Benzolvergiftung [10], [11], sowie die Änderungen der Glykämie, der Leukozytenperoxydase und des Blutglutathions.

Die Änderungen der Glykämie wurden 20 Wochen hindurch an weißen, täglich mit Benzol vergifteten Ratten (20 mg/l während 30 min) verfolgt. In der Benzolvergiftung wächst die Glykämie um ungefähr 16% an. Die Verabreichung von Kasein bringt die Glykämie nicht auf den normalen Stand zurück, wogegen aber durch die Verabreichung von Vitamin B_1 an benzolvergiftete Ratten, der Glykämiewert innerhalb seiner normalen Grenzen verbleibt.

Die Peroxydasen beginnen sich von der vierten Versuchswoche an zu verändern und zwar findet eine Vermehrung statt; die Verabreichung von Kasein wirkt sich spät, erst nach 8 Wochen, aus.

Die Änderungen des Blutglutathions der benzolvergifteten Ratten sind stark ausgeprägt; schon nach der dritten Versuchswoche beobachtet man ein Absinken von 41%. Das Glutathion erweist sich hiemit als geeigneterer Anzeiger bei Benzolvergiftungen als die Glykämie oder die Peroxydasen. Andererseits beobachteten wir, daß die gleichzeitige Verabreichung von erhöhten Dosen Kasein (18%) eine außergewöhnliche Schutzwirkung hervorruft: das Glutathion bleibt während der ganzen Zeit innerhalb der normalen Werte der Kontrolltiere.

Wir sehen also, daß die Benzolvergiftung eine leichte Änderung des Zukkerstoffwechsels, der Leukozytenperoxydasen und eine bedeutende Änderung des Blutglutathions hervorruft. Das Glutathion wird vom Kasein wieder vollkommen hergestellt. Diese Ergebnisse bestätigen die von anderen Autoren aufgestellte Auslegung, wonach das Leberglutathion sich nicht nur in Abhängigkeit von den schwefelhaltigen Aminosäuren, sondern auch von der Gesamtmenge der mit enzymatischen Eigenschaften versehenen und an der Glutathionsynthese teilnehmenden Eiweißstoffe verändert. Die Vermutung, daß die Glutamsäure eine wichtige Rolle inne hätte, wurde nicht bestätigt.

An Ratten wurden sodann Versuche über die Toxizität der Arylverbindungen mit Aminogruppen z.B. Anilin und Dimethylanilin ausgeführt, wobei wir erwähnen möchten, daß das Dimethylanilin als Methylierungsmittel und das Anilin als Grundstoff zur Herstellung von Farbstoffen und Medikamenten Verwendung findet. Es interessiert uns, inwieweit die schädliche Wirkung dieser Substanzen durch chemische Schutzmaßnahmen verzögert oder sogar aufgehoben werden könnte.

Wir konnten in einer früheren Arbeit feststellen, daß der Stoffwechsel des A-Vitamins bei Anstrengung Änderungen unterworfen ist [8] und daß sich das A-Vitamin in der Rattenleber während der Anstrengung sogar verdoppeln kann. Wir haben angenommen, daß bei Anstrengung eine Anhäufung von A-Vitamin in der Leber stattfindet, daß also der Vitaminbedarf als Folge eines normalen, physiologischen Prozesses anwächst. Andererseits gibt es Beweise für die günstige Rolle des A-Vitamins bei der Wiederherstellung des Organismus nach der toxischen Wirkung einiger chemischen Substanzen, wie z.B. die Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe [3], [12], [13], [26], oder im Falle des Trinkens von Ethanol, welches eine Mobilisierung des A-Vitamins der Leber hervorruft; es ist auch bekannt, daß die gestörten Prozesse sich durch das Eingreifen eines Zuschusses von Biokatalysatoren rascher normalisieren [26], was ja die Vitaminprophylaxe und die Vitamintherapie in den Berufsvergiftungen begründet [22].

In folgendem geben wir kurz einen Teil der Ergebnisse über *die bei weißen Ratten durch chronische Anilinvergiftungen hervorgerufenen biochemischen Veränderungen und den Einfluß des A-Vitamins auf diese Störungen wieder.*

Es wurde mit jungen, weißen Ratten (unter 100 g Körpergewicht) gearbeitet, die in vier Versuchsgruppen eingeteilt worden waren; Kontrolltiere; mit Anilin vergiftete Tiere; mit A-Vitamin behandelte Kontrolltiere und vergiftete und mit A-Vitamin behandelte Tiere. Beim Abschluß der Versuche, nach 2 Monaten, wurden die Tiere getötet und folgende Bestimmungen ausgeführt.

Das A-Vitamin wurde nach der Carr-Priceschen Methode [18] bestimmt.

Die Leberkatalasen wurden nach der auf die Gewebe angewandten [25] Bach-Subkowaschen Methode [18] bestimmt.

Das Glutathion wurde in der Leber und Milz der getöteten Ratten nach der Hartner-Schleißschen Methode [15] bestimmt. Die Veränderungen des Schwefelstoffwechsels lassen die Untersuchung des Glutathions in der Leber und Milz der anilinvergifteten Tiere, als notwendig erscheinen. Dubaschinskaja [6] z.B. zeigt, daß die Vergiftung mit Nitrochlorbenzol und Anilin beim Hund ein Anwachsen des Blutglutathions hervorruft; andere Forscher [13] haben ebenfalls an Hunden festgestellt, daß die Anilinderivate das Verhältnis reduziertes Glutathion/oxydiertes Glutathion abändern, u.zw. stellt man anfangs eine Verringerung fest, die dann von einer Vergrößerung dieses Verhältnisses gefolgt wird. Ein anderer Verfasser [21], der mehrere Fälle von Geschwülsten (gutartige und bösartige) untersuchte, stellt fest, daß das Verhältnis zwischen Gesamtglutathion und reduziertem Glutathion im Carcinom relativ hoch ist.

Die *Fraktionen der Bluteiweißstoffe* wurden papierelektrophoretisch untersucht, als Pufferlösung wurde Veronal-Acetat mit pH = 8,6 bei 360 V und einer Dauer von 4 Stunden benützt.

VERSUCHSERGEBNISSE

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben.

Man stellt fest, daß unter dem schädlichen Einfluß des Anilins wichtige biochemische Veränderungen eintreten. Die Entwicklung der Ratten ist gehemmt, die Versuchsgruppe der vergifteten wies eine Entwicklung von kaum 46,2% auf, während die mit A-Vitamin behandelten Kontrolltiere 77,7% aufwiesen und die vergifteten, mit A-Vitamin behandelten 53,7% zeigten. Daraus geht hervor, daß die A-Vitamin-Verabreichung in Gegenwart von Anilin die Entwicklung recht wenig beeinflußt. Es wird weiter festgestellt, daß unter dem Einfluß des Anilins der Lebergehalt an A-Vitamin, im Vergleich zu den Kontrolltieren, ungefähr um ein Drittel zurückgeht. Es wird also bestätigt, daß unter dem wiederholten und langwierigen Einfluß der Anilinderivate Prozesse stattfinden, welche sich den normalen, physiologischen A-Vitaminhäufungsprozessen in der Leber widersetzen.

Tabel

Lfd. Nr.	Versuchsgruppe und Zahl	Anfangs-gewicht	End-gewicht	Wachstum %	A-Vit. mg/g Leber
1	Kontrolltiere [5]	94,8	146,8	100	++
2	Mit Anilin vergiftete Tiere [4]	89,6	108,2	46,2	+
3	Kontrolltiere mit A-Vitamin [5]	86,8	128,2	77,7	0,58–1,25 (0,87)
4	Vergiftete Tiere mit A-Vitamin [5]	95,0	122,8	53,7	0,45–0,89 (0,58)

Was die Katalasen anbelangt, so wird, wie aus der Tabelle hervorgeht, eine leichte Erhöhung derselben beobachtet (ungefähr 30%) obwohl gezeigt wurde, daß die Derivate der aromatischen Amine ihre Aktivität in der Leber verringern [2]; gleichzeitig wurde aber festgestellt, daß auch das A-Vitamin in großen Dosen die Aktivität der Leberkatalasen etwas erhöht, was mit den Beobachtungen von Niculina [20] im Einklang steht, Beobachtungen, die dieser Forscher im Zusammenhang mit der Intensivierung der Oxydationsprozesse unter dem Einfluß der Gifte, in diesem Falle des Anilins, machte.

Die Milz der vergifteten Tiere weist bedeutendere Änderungen auf als die Leber: sie ist vergrößert, von dunkler Farbe und – besonders unter dem Einfluß von Dimethylanilin, dessen Toxizität für größer erachtet wird (DL_{50} bei der Maus 285 mg/kg) als diejenige des Anilins – weist sie Blutandrang auf. Die Vergrößerung der Milz ist offensichtlicher (ungefähr 70%) als die der Leber (ungefähr 40%). Die Verabreichung von A-Vitamin (an

Kontrolltiere und vergiftete) gleicht in bezeichnender Weise den Gehalt von Glutathion aus und nähert ihn demjenigen der Kontrolltiere. Diese Ergebnisse legen wir in dem Sinne aus, daß der schädlichen Einwirkung des Anilins teilweise durch chemische Mittel, darunter scheinbar das A-Vitamin eine gewisse Rolle spielt, Einhalt geboten werden kann. Die Mobilisierung des A-Vitamins aus der Leber, das Anwachsen des Glutathions in Leber und Milz, sowie seine Wiederherstellung nach Verabreichung von A-Vitaminzuschüssen, spricht für die prophylaktische Rolle des A-Vitamins bei den chronischen Anilinvergiftungen. Versuche mit Dimethylanilin und der Schutzwirkung des A-Vitamins im akuten Versuch ergaben keine positiven Schutzergebnisse [9].

le 1

Katalase gH_2O_2/g Leber	Gesamtglutathion	
	Leber mg%	Milz mg%
20,17 – 27,32 (23,62)	127,1 – 188,8 (153,5)	70,3 – 111,3 (78,6)
29,5 – 33,09 (30,6)	174,4 – 250,9 (214,5)	98 – 156 (134,8)
27,8 – 35,3 (30,3)	143,6 – 225,7 (188,8)	82,1 – 142,6 (96,6)
32,1 – 41,1 (37,9)	112,8 – 240 (182,8)	71,8 – 116,9 (102,7)

Die papierelektrophoretisch untersuchten *Fraktionen der Bluteiweißkörper* sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Versuchsgruppe	Albumin + alfa$_1$	alfa$_2$	beta + gamma
1	Kontrolltiere	58,82 46,03 12,79	10,67	30,50
2	Vergiftete Tiere	42,05	16,24	41,73
3	Kontrolltiere + A-Vitamin	48,69 41,26 7,43	9,78	38,23
4	Vergiftete Tiere + A-Vitamin	53,93 41,74 12,19	8,73	37,32

Es ist zu beobachten, daß die Albuminfraktion bei den anilinvergifteten Ratten eine bedeutende Verringerung aufweist, wie aus der Summe Albumin plus *alfa*$_1$-Globulin hervorgeht. Diese Verringerung kann einer Störung in der normalen Funktion der Leber zugeschrieben werden, die sich auf die Synthese der Albumine auswirkt. Wir bemerken die Einwirkung des A-Vitamins, welche auf die Wiederherstellung der Albuminfraktionen günstig wirkt, die aber bei den Kontrolltieren mit A-Vitamin, wahrscheinlich wegen Hypervitaminose, eine Verringerung der Albumine hervorruft [4]. Ähnlich verhalten sich auch die *alfa*$_1$-Globuline, welche zu den Normalwerten zurückgeführt werden, aber im Falle der mit A-Vitamin behandelten Kontrolltiere ebenfalls sinken.

Bezeichnender sind die Veränderungen der *alfa*$_2$-Globuline, denen in der Literatur eine katalytische Rolle in der Oxydierung der Ascorbinsäure, der aromatischen Amine, der Diphenole u.a. zugeschrieben wird [16]. Das Anwachsen der *alfa*$_2$-Globuline bei den mit Anilin vergifteten Ratten und das Überschreiten um 50% des Wertes der Kontrolltiere, erscheint also selbstverständlich. Das gleiche Wiederherstellungsbestreben wird auch in diesem Falle beobachtet: sowohl die Kontrolltiere mit A-Vitaminverabreichung als auch die vergifteten und mit A-Vitamin behandelten besitzen Werte, die dem normalen ziemlich nahe liegen.

Da die *beta*-Globuline, die in den Zellen am häufigsten angetroffenen Eiweißstoffe sind und die Eigenschaft besitzen die Lipide zu befördern, könnten sie in den Entgiftungsprozessen (antitoxischen Prozessen) eine aktive Rolle spielen (ganz besonders im Falle der fettlöslichen Gifte, wie es das Anilin und seine Derivate sind). Es wäre gewagt, die Spezifität der *gamma*-Globuline nur der schädigenden Wirkung des Anilins zuzuschreiben, da ihre Reaktion wann immer auch anderen Agenzien zugeschrieben werden kann.

Die günstige Wirkung des A-Vitamins ist *ohne allen Zweifel begrenzt;* dafür konnte aber ein Vergleich zwischen unseren Ergebnissen und denen aus der Fachliteratur, über die Änderungen der plasmatischen Eiweißstoffe in den tumoralen Prozessen, gezogen werden, bei denen eine bedeutende Verringerung der Albumine und ein Anwachsen der *alfa*-Globuline angegeben wird [14], [5], [7]. Diese sonderbare Tatsache wird nun bestätigt werden müssen, umso mehr, als selbst die krebserzeugende Wirkung des Anilins noch nicht sicher ist.

Diese biochemischen Ergebnisse über die Toxizität des Benzols und des Anilins, welche durch Versuche an Tieren erhalten wurden, bilden mit ihren neuen Belegen einen Beitrag im Hinblick einiger chemischen Schutzmaßnahmen.

Medizinisch-Pharmazeutisches Institut,
Lehrstuhl für Toxikologie,
Cluj

Eingegangen am 4. Dezember 1961.

LITERATUR

1. Abderhalden E., C. R. Acad. Sci. Paris, **97,** 1823 (1927).
2. Adams D. H., Roe F. J. C., Brit. J. Cancer, **7,** 509 (1953), J. Biol. Chem., **6,** 32 (1957).
3. Baumann C. A., Foster E. G., Lavik P. S., J. Nutrit., **21,** 431 (1941).
4. Cantarow A., Schepartz N., *Biochemistry.* Saunders Company, New York, 1954, S. 134.

5. Delmon G. und Mitarbeiter, Ann. Biol. clin., **12**, 46 (1954).
6. Дубашинская С. М., Фарм. и токсил., **3**, 21 (1940), (Chem. Z., **1942**, II, 1488).
7. Esser H., Heinzler F., Med. Klin., **47**, 355 (1952).
8. Galea V., Comes V., Pitea I., Studii cercet. med., Acad. R.P.R., Cluj, **9**, *2*, 135 (1958).
9. Galea V. und Mitarbeiter, Articole și lucrări științifice, I.M.F., Cluj, 1959, S. 393.
10. Galea V., Pușcariu F., Todoruțiu C., Revista de Igienă, **2**, 119 (1958).
11. Galea V., Todoruțiu C., Com. Ses. St. I.M.F., Cluj, 1955, S. 57.
12. Giangrosso G., Arch. Mal. prof., **10**, 383 (1949).
13. Goldstein I., Anal. Rom.-Sov. Ser. Ig. Org. Sanit. **2**, 45 (1957).
14. Groenstein J., *The Biochemistry of Cancer*. Academic Press, New York, 1954, S. 105—117, 551.
15. Hartner E., Schleiss E., Mikrochemie, **20**, 163 (1936).
16. Hughes Walter, *The proteins*. II. Bd. Teil E, Edited by Neurath, K. Bailey, Academic Press, New York, 1934, S. 663—754.
17. Кудрявцев А. А., *Исследования крови в ветеринарной диагностике*. Огиз Сельхозгиз, Moskau, 1948, S. 43.
18. Lavrov A. B., Sternberg A. I., *Îndreptar tehnic pentru dozarea vitaminelor*. Institutul de studii Romîno-Sovietic, Iași (Übersetzung aus dem Russischen).
19. Lazarev N. V., *Substanțe chimice nocive în industrie*. I. Bd., Ed. Tehnică, Bukarest, 1954, S. 465. (Übersetzung aus dem Russischen).
20. Никулина М. М., *Некоторые показатели окислительных процессов при применении витаминов в случаях профессиональных интоксикаций*. Moskau, 1951, S. 29—36.
21. Osterberg A. E., Chem. Zbl., 1938, II, 322.
22. Savitzki N. N., *Primul ajutor în intoxicațiile profesionale*. Ed. de Stat, Bukarest, 1954, S. 87—91. (Übersetzung aus dem Russischen).
23. Stănculescu V., Preda N., *Modificări ale fracțiunilor proteice serice la șobolani albi intoxicați cu anilină*. Mitteilung an die Societatea Științelor Medicale (Secția Igienă) Cluj, 1959.
24. Штенберг А. И., Шиллингер И. И., Наумова И. П., Вопросы питания, **13**, 1 (1954).
25. Summer J. S., *The Enzymes — Chemistry and Mecanism of Action*. II. Bd., I. Teil, New York, 1951, S. 429.
26. Витковская Г. Л., Клин. мед., **16**, 991 (1939).

5. Gerasimov G. und Mitarbeiter, [illegible] 12, [illegible] (1958)
6. Gvelesiani G. M., [illegible] 31 (1949); Chem. Z., 1949, II, 1655.
7. [illegible] 47, 305 (1942)
8. [illegible] V., [illegible] V., [illegible] I., Studii cercet. med. Acad. R.P.R. Cluj, 8, 1, 135 (1958)
9. [illegible] V. und Mitarbeiter, [illegible] I.M.F., Cluj, 1959, S. 205
10. [illegible] V., [illegible] F., [illegible] C., Revista de Igienă, 3, 319 (1958)
11. [illegible] V., [illegible] C., [illegible] 31, I.M.F., Cluj, 1958, S. [illegible]
12. [illegible], Arch. Mal. prof., 10, 383 (1949)
13. [illegible] I., Acad. Rom. [illegible] 9, 45 [illegible]
14. [illegible] A., The Biochemistry of Cancer, Academic Press, New York, 1954, S. [illegible], 551
15. [illegible] K., [illegible] L., Naturwiss., 28, 103 (1940)
16. [illegible] W., The proteins II Bd. Teil B, Edited by Neurath H. & Bailey K. Academic Press, New York, 1954, S. 663–754
17. [illegible] A. A., [illegible] Moskau, 1958, S. [illegible]
18. [illegible] E., [illegible] A. I., [illegible] (Übersetzung aus dem Russischen)
19. [illegible] N. V., Substanţe chimice nocive în industrie, 1. Bd., Ed. Tehnică, Bukarest, 1957, S. 286 (Übersetzung aus dem Russischen)
20. [illegible] M. M., [illegible] Moskau, 1958, S. 23–26
21. [illegible] A. E., Chem. Zbl., 1948, II, 726
22. Saviţchi N. N., Primul ajutor în intoxicaţiile profesionale, Ed. de Stat, Bukarest, 1954, S. 37–41 (Übersetzung aus dem Russischen)
23. [illegible] V., [illegible] N., Modificări ale [illegible], Mitteilung an die [illegible] (Secţia Igienă), Cluj, 1959.
24. [illegible] A. H., [illegible] 18, 1 (1954)
25. [illegible] J. B., The Enzymes — Chemistry and Mechanism of Action, II Bd., 1. Teil, New York, 1951, S. 629
26. [illegible] P. E., [illegible] 18, 981 (1939)

To the 60 years anniversary of Professor
Dr. ILIE C. MURGULESCU

THE THERMAL DECOMPOSITION OF MAGNESIUM SILICIDE

BY

K. GRJOTHEIM, O. HERSTAD, S. PETRUCCI, R. SKARBÖ
and J. TOGURI

(Trondheim, Norway)

The reaction $Mg_2Si(s) \rightarrow 2\ Mg(g) + Si(s)$ was investigated from 858—1055°C by measuring the vapour pressure of magnesium in a transportation apparatus. The results can be represented by the equation $\log p$ (mm of Hg) $= -\frac{8\,750}{T} + 8.51.$ From these results the heat of formation and standard entropy of formation of Mg_2Si from the solid elements were found to be $\Delta H^\circ_{298} = -10.2$ Kcal and $\Delta S^\circ_{298} = +2.22$ cal/mole degree respectively.

INTRODUCTION

According to the phase diagram of the system Mg-Si [1] dimagnesium silicide is the only stable intermetallic compound. This compound occurs in common alloys such as Duralumin and Aldrey, and seems to be a rather stable compound at room temperature. Its stability at higher temperatures is unclear because of the lack of thermodynamic data.

Villa and Kubaschewski [2] reported the heat of formation of Mg_2Si to be — 18.6 Kcal at 900°C, but no entropy value is known.

It might be expected that a knowledge of the thermodynamic properties of Mg_2Si would help to clarify the formation of magnesium silicide in molten and solid alloys. In this connection the results are also of interest for the understanding of the kinetics of the thermal reduction of magnesium compounds with silicon.

The determination of the Mg-dissociation pressure was considered to be a suitable method for obtaining these data. Since a transportation apparatus for measuring vapour pressures was available, this method was utilized.

EXPERIMENTAL

The transportation method adopted for the present study has been described previously [3]. However, a few modifications were made. It was found that the inconel alloy reacts with magnesium vapour (at the higher vapour pressures of magnesium) to form Ni_2Mg, and the inconel tube was therefore replaced by an iron tube (2.0 cm I.D.). Argon gas was passed on the outside of the iron tube to protect it from oxidation. The sample was

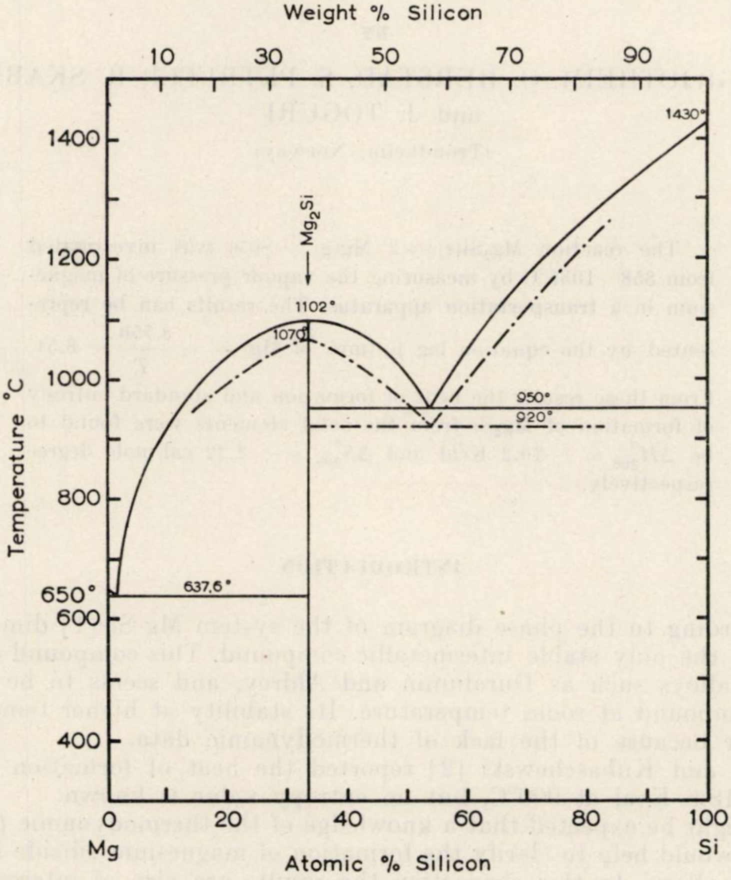


Fig. 1. — Phase diagram of the system Mg-Si. Solid line — Vogel (1909). Dotted line — Wöhler and Schliephake (1936).

placed in a graphite ship to avoid contact between silicon and iron. Spacers of perforated iron sheets were placed at both ends of the graphite ship.

The compound Mg_2Si was prepared by heating a mixture of magnesium and silicon, in the ratio 3: 1. The mixture was heated at 600°C for 8 hours in an argon atmosphere. After this period of heating the temperature was raised to 700°C for two hours in a stream of argon, to distill the unreacted magnesium. The product was a blue-gray porous mass of crystals. Chemical analysis of the product showed Mg_2Si and small amounts of unreacted silicon. According to the phase diagram (Fig. 1) the presence of free silicon should have no influence on the equilibrium vapour pressure of magnesium at temperatures below the eutectic temperature in the Mg_2Si-Si system.

The carrier gas utilized was S-argon gas obtained from Norsk Hydro, the analysis given was 99.94 per cent. The impurities CO_2 and H_2O were removed in the usual manner by passing the gas through an Ascarite and a Dehydrite tower. The silicon was of pro analysis grade obtained from Merck, while the magnesium was of pro analysis grade obtained from Riedel-de Haën.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to determine the equilibrium vapour pressure which is independent of flow rate, a number of experiments were carried out at different flow rates but at the same temperature. An example is shown in figure 2 and tabulated in Table 1.

Table 1

Measured vapour pressures at different flow rates but at the constant temperature, $t = 977 \pm 2$°C

Flow rate of gas ml/min	P Mg (mmHg)
25	33.8
30	33.5
43	29.7
64	30.2
94	31.9
144	32.0
162	31.1
213	28.5

The results of the decomposition pressure measurements of Mg_2Si are given in Table 2.

When the equilibrium vapour pressure is plotted against $1/T$, a straight line can be drawn through the experimental points as shown in figure 3. The phase diagram of the system Mg_2Si-Si shows that below 950°C the measured vapour pressure of magnesium is for the equilibrium

$$Mg_2Si(s) = 2\,Mg(g) + Si(s) \qquad \text{I}$$

Above 950°C, the equilibrium concerned is

$$Mg_2Si(s) = 2\ Mg(g) + Si(1 \text{ in MgSi-alloy}) \qquad \text{II}$$

where silicon no longer exists at unit activity. Thus a discontinuity at 950°C should be observed when log P_{Mg} is plotted against $1/T$. However, this can not be inferred with certainty from the present results. This may indicate that the silicon activity is not far from unity.

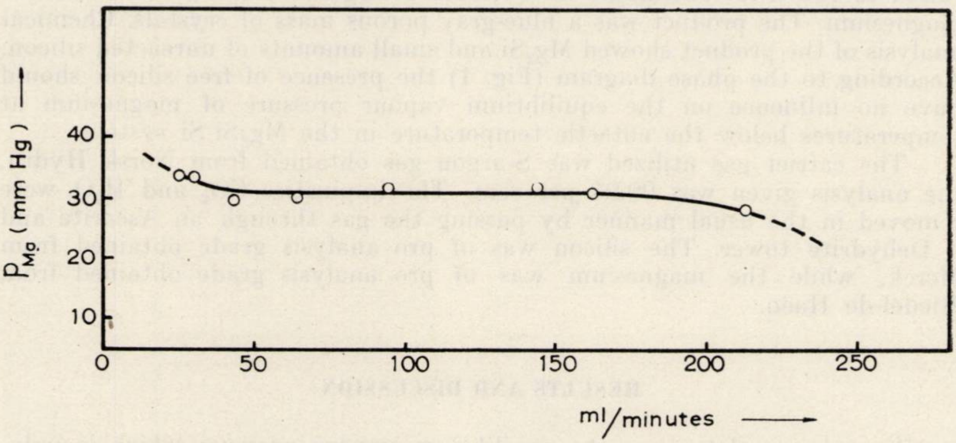


Fig. 2. — Effect of flow rate on vapour pressure at constant tèmperature.

Table 2

Results of the vapour pressure measurements at different temperatures

t°C	P_{Mg} (mm Hg)	T (°K)	P_{Mg} (atm)	$10^4/T$
1055	78.0	1 328	0.103	7.53
1014	48.9	1 287	0.0643	7.77
995	36.2	1 268	0.0476	7.88
994	41.2	1 267	0.0542	7.89
977	31.0	1 250	0.0408	8.00
970	28.2	1 243	0.0371	8.04
942	21.8	1 215	0.0287	8.23
942	20.4	1 215	0.0268	8.23
942	21.2	1 215	0.0279	8.23
942	21.2	1 215	0.0279	8.23
941	18.7	1 214	0.0246	8.23
927	16.7	1 200	0.0220	8.33
919	14.7	1 192	0.0193	8.38
908	12.5	1 181	0.0164	8.46
903	11.6	1 176	0.0153	8.50
897	11.1	1 170	0.0146	8.54
882	8.66	1 155	0.0114	8.65
867	6.77	1 140	0.00891	8.77
858	5.78	1 131	0.00761	8.84

In order to evaluate the thermodynamic properties of Mg_2Si, only those results below 950°C have been considered.

The free energy of reaction I is given by the equation

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2\ RT \ln P \tag{1}$$

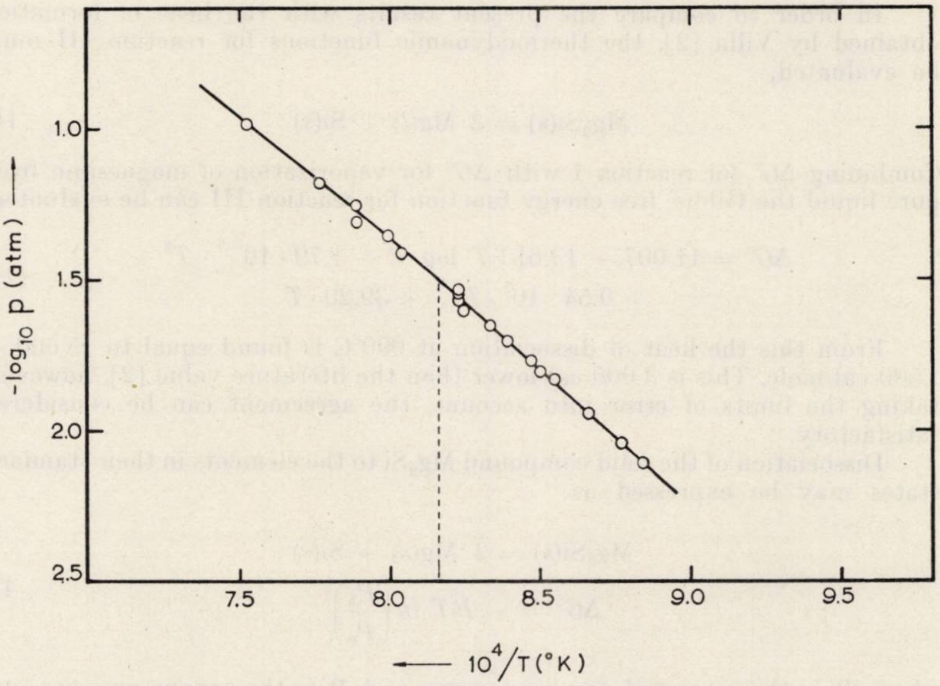


Fig. 3. — Long P_{atm} of Mg versus $1/T$°K.

where P is the vapour pressure of magnesium. As there is no solid solution between Mg_2Si and Si the activities of these can be assumed to equal unity. A Σ-plot has been carried out using the specific heat functions recommended by Kubaschewski [4] and Berezhnoi [5]. As the heat capacity of Mg_2Si given by Berezhnoi agrees with the low-temperature measurements of Schimpff [6], his reported heat function was chosen.

Combination of heat capacities for reaction I gives,

$$\Delta C_p = 0.31 - 3.58 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.09 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} \tag{2}$$

The constants in the Σ-function, ΔH_0 and I were evaluated by the method of least squares: $\Delta H_0 = 80\,089 \pm 700$ cal/mole and $I = -51\,474 \pm 0.610$ cal/mole deg.

The constants for the sigma function can be substituted into equation (1), and the equation can then be rearranged to obtain ΔG° for reaction I,

$$\Delta \mathrm{G}^\circ = 80\,089 - 0.713\, T \log T + 1.79 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \\ - 51.47 \cdot T + 0.54 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \tag{3}$$

In order to compare the present results with the heat of formation obtained by Villa [2], the thermodynamic functions for reaction III must be evaluated,

$$Mg_2Si(s) = 2\ Mg(l) + Si(s) \qquad \text{III}$$

Combining ΔG° for reaction I with ΔG° for vaporization of magnesium from pure liquid the Gibbs' free energy function for reaction III can be evaluated.

$$\Delta G^\circ = 11\,007 - 13.613\, T \log T + 1.79 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0.54 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 39.20 \cdot T \tag{4}$$

From this the heat of dissociation at 900°C is found equal to 15 600 ± 1 500 cal/mole. This is 3 000 cal lower than the literature value [2], however, taking the limits of error into account, the agreement can be considered satisfactory.

Dissociation of the solid compound Mg_2Si to the elements in their standard states may be expressed as

$$Mg_2Si(s) = 2\ Mg(s) + Si(s)$$

$$\Delta G^\circ = - RT\, ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^2 \qquad \text{IV}$$

where P_1 is the measured vapour pressure and P_0 is the vapour pressure over pure solid magnesium.

Evaluation of the thermodynamic functions for reaction IV gives

$$\Delta G^\circ = 8\,902 - 8.533\, T \log T + 1.79 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0.54 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 26.58 \cdot T \tag{5}$$

$$\Delta H^0_{298} = 10\,200 \pm 1\,500 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S^0_{298} = - 2.22 \pm 2.00 \text{ cal/mole deg.}$$

CONCLUSIONS

The good correlation between data from calorimetrical measurement (2) and vapour pressure measurement indicates that the dissociation of Mg_2Si proceeds according to the equation

$$Mg_2Si(s) = 2\ Mg(g) + Si(s)$$

in the temperature range 858—950°C. The equilibrium vapour pressure of magnesium can be represented by the equation

$$\log P(\text{mm of Hg}) = -\frac{8\,500}{T} + 8.29.$$

The heat of formation of Mg_2Si from the solid elements was found to be, $\Delta H^0_{298} = -10.2$ Kcal, and the standard entropy of formation $\Delta S^0_{298} = +2.22$ cal/mole degree. The large enthalpy of dissociation would indicate a large bond strength in the magnesium silicide.

Acknowledgement. The authors are indebted to Norsk Metallurgisk Komite for a research grant for investigations in this field.

Institute of Inorganic Chemistry,
The Technical University of Norway,
Trondheim, Norway

Received for publication December 13th, 1961.

REFERENCES

1. L. Wöhler, O. Schliephake, Z. anorg. Chem., **151,** 1 (1926).
2. O. Kubaschewski, Villa, Z. Elektrochem., **53,** 32 (1949).
3. K. Grjotheim, O. Herstad, J. M. Toguri, Canad. J. Chem., **39,** 443 (1961).
4. O. Kubaschewski, E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press Ltd., London, 1958.
5. A. S. Berezhnoi, *Silicon and Its Binary Systems.* Consultants Bureau, New York, 1960.
6. H. Schimpff, Z. phys. Chem., **71,** 257 (1910).

GASREAKTIONEN AN FEHLGEORDNETEN KRISTALLOBERFLÄCHEN

VON

KARL HAUFFE und WOLFGANG DÖRFFLER

(Frankfurt a.M.)

Die für die heterogene Katalyse wichtigen Wechselwirkungen der mit Kristalloberflächen reagierenden Gase werden im Zusammenhang mit Fehlordnungserscheinungen erörtet. Die Chemisorption von Gasen an Oxyden, ohne und mit Störstellenreaktion, sowie die Chemisorption von Gasen an photohalbleitenden Oxyden unter Lichteinwirkung werden näher untersucht, und der betreffende Reaktionsmechanismus gedeutet.

1. EINLEITUNG

Bringt man Ionen- oder Valenzkristalle bei genügend hohen Temperaturen in eine Gasatmosphäre mit oxydierendem oder reduzierendem Verhalten, so werden diese Kristalle von der Oberfläche her bis ins Kristallinnere hinein oxydiert oder reduziert. Beispielsweise wird ein FeO-Kristall in einer Sauerstoffatmosphäre zu Fe_3O_4 und schließlich zu Fe_2O_3 oxydiert oder in einer Wasserstoffatmosphäre zu metallischem Eisen reduziert. Dieser dem Chemiker seit langem bekannte Bruttoreaktionsvorgang ist durch eine Reihe von Einzelschritten verursacht, deren komplizierter Mechanismus mit dem Vorhandensein einer Fehlordnung solcher Kristalle eng verbunden ist. Wie die Erfahrung auf Grund exakter chemischer Analysen lehrt, besitzt eine große Zahl anorganischer Verbindungen eine mehr oder minder große Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. So besitzt beispielsweise Kupfer(I)oxyd bei 1000°C und $p_{O_2} = 8{,}3.10^{-2}$ Atm, dem obersten Sauerstoffdruck im Existenzgebiet der Cu_2O-Phase, keineswegs die Zusammensetzung

Cu_2O, sondern $Cu_{1,9913}O$ und Eisen(II)oxyd bei 1000°C bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-13} Atm ebenfalls nicht die Zusammensetzung FeO, sondern $Fe_{0,90}O$. Dies bedeutet, daß z.B. im Fall des Eisen(II)oxyds 10% Eisen zu wenig im FeO-Gitter vorhanden ist. Dieses Defizit an Eisen wird durch die Existenz von unbesetzten Gitterplätzen im Fe^{2+}-Ionenteilgitter verursacht, die wir als Fe-Ionenleerstellen oder -lücken bezeichnen. Dieser Tatbestand führt unter Berücksichtigung der Elektroneutralität zu einer für die folgenden Betrachtungen interessanten Konsequenz. Da die Fe-Ionen 2fach positiv geladen sind, fehlen mit jeder im FeO-Gitter auftretenden Fe-Ionenlücke zwei positive Ladungen, die aber wegen der Aufrechterhaltung der Elektroneutralität im FeO-Gitter durch andere Gitterbausteine aufgebracht werden müssen. Diese Forderung wird durch einen Teil der im Gitter verbleibenden Fe-Ionen erfüllt, die sich zu Fe^{3+}-Ionen umladen. Durch die Einwirkung von Sauerstoff im Existenzgebiet der FeO-Phase wird dieselbe bis zu einem gewissen Umfang aufoxydiert, wobei sich Sauerstoff unter Elektronenaufnahme an die Oberfläche anbaut, wobei zunächst 2wertigen Fe-Ionen ein Elektron entzogen wird gemäß:

$$\tfrac{1}{2}\, O_2\,(\text{gas}) + Fe^{2+} \rightleftarrows O^{-(\sigma)} + Fe^{3+} \tag{1}$$

Bei hohen Temperaturen gesellt sich im genügend raschen Folgeschritt ein Fe^{2+}-Ion und ein weiteres Elektron zum angelagerten, d.h. chemisorbierten Sauerstoff gemäß:

$$O^{-(\sigma)} \rightleftarrows FeO + |\,Fe\,|'' + Fe^{3+} \tag{2}$$

Während durch den ersten Teilschritt ein 3wertiges Fe-Ion entsteht, wird im Folgeschritt neben einem weiteren Fe^{3+}-Ion eine Fe-Ionenlücke gebildet, die durch das Symbol $|\,Fe\,|''$ im Sinne der Schottkyschen Minimalsymbolik gekennzeichnet wird, wobei die beiden senkrechten Striche die Lücke und die beiden Striche rechts oben die zweifach negative Überschußladung der Lücke andeuten [1].

Einen völlig identischen Sachverhalt beobachtet man an Cu_2O und NiO. Hier entstehen Cu- bzw. Ni-Ionenlücken neben einer äquivalenten Zahl von Cu^{2+}- bzw. Ni^{3+}-Ionen. An Hand von elektrischen Messungen konnte nun gezeigt werden, daß die höherwertigen Metallionen im Oxydgitter für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Da die Stromleitung bei Anlegen eines Feldes über diese Stellen mit fehlendem Elektron erfolgt, also dort wo ein Elektronenloch ist, bezeichnet man die Leitung als Loch- oder Defektleitung und ein Fe^{3+}- bzw. Ni^{3+}- Ion als eine Elektronendefektstelle oder kurz Defektelektron und verwendet hierfür das Symbol $|\,e\,|^{\cdot}$. Die Gl. (1) und (2) pflegt man daher in folgender Weise zu schreiben:

$$\tfrac{1}{2}\, O_2\,(\text{gas}) \rightleftarrows O^{-(\sigma)} + |\,e\,|^{\cdot} \tag{1a}$$

und

$$O^{-(\sigma)} \rightleftarrows FeO + |\,Fe\,|'' + |\,e\,|^{\cdot} \tag{2a}$$

Da bei den hohen Temperaturen beide Gleichgewichte sich genügend rasch einstellen, können wir (1a) und (2a) zu einer Gleichung zusammenfassen:

$$\tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2}\,(\mathrm{gas}) \longleftrightarrow \mathrm{FeO} + |\,\mathrm{Fe}\,|'' + 2\,|\,\mathrm{e}\,|^{\cdot} \tag{3}$$

Ähnlich wie man für klassisch chemische Reaktionsgleichgewichte den Massenwirkungsansatz aufstellt, so kann man auch für Gl. (3) den Ansatz formulieren:

$$n_{|\mathrm{Fe}|''} \cdot n_{+}^{2} = K p_{\mathrm{O_2}}^{1/2} \tag{4}$$

Hier bedeutet $n_{|\mathrm{Fe}|''}$ bzw. n_{+} die Volumkonzentration der Lücken bzw. der Defektelektronen.

Neben den defektelektronen- bzw. p-leitenden Verbindungen gibt es auch solche, die einen Metallüberschuß bzw. Nichtmetallunterschuß besitzen. Ein solches Oxyd ist z.B. das Zinkoxyd. Diese Abweichung von der Nichtstöchiometrie wird durch das Auftreten entweder von Zn-Ionen im Überschuß, die sich auf Zwischengitterplätzen befinden, oder von Sauerstoffionenlücken verursacht gemäß:

$$\mathrm{ZnO} \longleftrightarrow \mathrm{Zn}^{\cdot} + \mathrm{e}' + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2}\,(\mathrm{gas}) \tag{5}$$

bzw.

$$\mathrm{Null} \longleftrightarrow |\,\mathrm{O}\,|^{\cdot} + \mathrm{e}' + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2}\,(\mathrm{gas}), \tag{6}$$

wobei in jedem Fall unabhängig von der Art der ionischen Störstellen eine äquivalente Menge an freien Elektronen e′ aus Gründen der Elektroneutralität auftritt. Hier bedeutet $\mathrm{Zn}^{\cdot}$ ein Zn-Ion auf Zwischengitterplatz und $|\,\mathrm{O}\,|^{\cdot}$ eine Sauerstoffionenlücke und der Punkt rechts oben die einfach positive Überschußladung *). Ferner kennzeichnet „Null" den fehlordnungsfreien Zustand. Im Gegensatz zu den p-Typ-Oxyden wird hier die Stromleitung durch die freien Elektronen übernommen. Ähnliche Fehlordnungsverhältnisse findet man beim CdO und $\mathrm{TiO_2}$. Auf Grund ihres Leitungscharakters bezeichnet man diese Oxyde als n-Typ-Oxyde.

Die quantitativen Zusammenhänge dieser Fehlordnungserscheinungen wurden in verallgemeinerter Form von Wagner und Schottky in ihrer Arbeit über *Thermodynamik geordneter Mischphasen* gegeben [2].

Die bis hier skizzierten Betrachtungen vollständiger Gleichgewichte zwischen dem Kristall und der Gasatmosphäre haben hohe Temperaturen zur Voraussetzung. Bei niedrigeren Temperaturen treten insofern veränderte Verhältnisse auf, als die mit einem elektronischen Schritt im Sinne von Gl. (1a) verknüpfte Gasanlagerung, die man als Chemisorption bezeichnet, wohl rasch, aber die Folgereaktion sehr langsam abläuft und dann allenfalls nur mit den ersten Kristallagen.

Im folgenden werden uns gerade diese Reaktionen beschäftigen, da diese für einen wichtigen Reaktionszweig, der heterogenen Katalyse, von Bedeutung sind. Ohne Zweifel wird durch die elektronische Wechselwirkung des reagierenden Gases mit der Kristalloberfläche die Voraussetzung für einen Reaktionsablauf geschaffen, wobei auch prinzipiell mit einer Mitbeteiligung der Gitterionen in der Oberfläche zu rechnen ist. Sowohl der Elektronendurchtritt durch die Oberfläche als auch der An- und Ausbau von Ionen in der Oberfläche hängt aufs engste mit den Arbeiten von Kossel und Stranski [3] zusammen, die für derartige Reaktionsabläufe an heterogenen Phasengrenzen von Bedeutung sind.

---

*) Im Bereich nicht zu hoher Temperaturen hat ein Zn-Ion auf Zwischengitterplatz bzw. eine Sauerstoffionenlücke stets ein freies Elektron eingefangen, also $\mathrm{Zn}^{\cdot\cdot} + \mathrm{e}' = \mathrm{Zn}^{\cdot}$ bzw. $|\mathrm{O}|^{\cdot\cdot} + \mathrm{e}' = |\mathrm{O}|^{\cdot}$. Diese Störstellen bezeichnet der Halbleiter-Physiker als Donatoren (siehe das weiter unten folgende Bild 1).

2. CHEMISORPTION VON GASEN AN OXYDEN

Bringt man ein Oxyd in eine Gasatmosphäre, so ist stets mit den folgenden Teilschritten zu rechnen:

a) Bei nicht zu hohen Temperaturen werden die auf der Oberfläche eines Oxydes auftreffenden Gasmolekeln zunächst zu einem gewissen Teil durch Attraktionskräfte festgehalten. Es kommt also im ersten Reaktionsschritt zu einer van der Waalsschen Adsorption, die wir als *Physisorption* bezeichnen.

b) Im zweiten Teilschritt folgt eine elektronische Wechselwirkung, die an Kristalloberflächen mit wenigstens teilweise ionischem Bindungscharakter zu einem elektronischen Austausch zwischen der physisorbierten Molekel und dem Oxyd führen kann. Geschwindigkeit und Ausmaß dieses elektronischen Teilschrittes hängen wesentlich von der Lage des Fermipotentials des Oxyds und des elektronischen Umladungspotentials des Gases ab *). Wir

---

*) Unter Berücksichtigung der den Physikochemikern geläufigen Begriffe und Beziehungen der elektrochemischen Thermodynamik konnte Schottky [4] zeigen, daß das elektrochemische Potential η_- der Elektronen, das sich aus dem chemischen Potential μ_- der Elektronen und dem elektrostatischen Potential V zusammensetzt, also

$$\eta_- = \mu_- + V \tag{I}$$

identisch ist dem aus der Elektronenstatistik für Halbleiter ableitbaren Fermipotential E_F. Im Gegensatz zur Metallelektronentheorie spielt in der Halbleitertheorie der Fermicharakter meist nur eine geringe Rolle, da für das Leitungs- und Valenzband die Fermi-Statistik in den meisten Fällen durch die Boltzmann-Statistik ersetzt werden kann. Eine Doppelbesetzung von Störstellen mit zwei Elektronen gleichen Energienniveaus wird auch hier ausgeschlossen, da durch die elektronische Wechselwirkung dem zweiten Besetzungszustand ein anderes Energieniveau entspricht.

In Anlehnung an die in der klassischen Thermodynamik bekannte Beziehung für das elektrochemische Potential η_i der i-Teilchen:

$$\eta_i = E_i + \mathfrak{B}\, ln \frac{n_i}{n_i^0 = 1} + V \tag{II}$$

wo E_i den nicht mehr von der Konzentration und vom elektrostatischen Potential abhängigen Anteil des chemischen Potentials und $n_i^0 = 1$ eine geeignete Bezugskonzentration der i-Teilchen, z.B. Mol/cm³, darstellt, formulieren wir für das elektrochemische Potential η_- der Elektronen:

$$\eta_- = E_L + \mathfrak{B}\, ln \frac{n_-}{n_-^0} + V \tag{III}$$

bezeichnen diesen Vorgang als *Chemisorption* und bei völligem Ladungsübergang als *Ionosorption.*

c) Durch diese Umladungsvorgänge verursachen die negativ oder positiv geladenen chemisorbierten Teilchen eine negative oder positive Oberflächenladung unter gleichzeitiger Ausbildung von Raumladungen entgegengesetzten Vorzeichens im Oxyd in Oberflächennähe. Das hierbei aufgerichtete elektrische Feld stellt einen Zwangszustand dar, der sich von selbst abzubauen versucht, wobei Folgereaktionen ins Spiel kommen, bei denen chemisorbierte Teilchen mit den Gitterbausteinen unter Vernichtung von Raumladungen abreagieren. Diese Oberflächenreaktionen können die Physi- und Chemisorption teilweise oder auch völlig überdecken und eine um eine Größenordnung höhere Chemisorption vortäuschen.

Bei der Einwirkung von Gasen auf Oxyde wird man daher stets prüfen müssen, in welchem Ausmaß Chemisorption und Oberflächenreaktion bzw. Störstellenreaktion am Bruttoablauf der experimentell ermittelten Gasaufnahme beteiligt sind. Im folgenden soll an einigen Beispielen dieser Sachverhalt erläutert und belegt werden.

2.1 CHEMISORPTION OHNE STÖRSTELLENREAKTION

In den folgenden Betrachtungen verzichten wir auf eine allgemeine Darstellung der Chemisorption und auch auf die am speziellen Reaktionssystem ableitbaren formelmäßigen Zusammenhänge, da sie bereits an anderer Stelle publiziert wurden [5]. Als Beispiel wählen wir die Chemisorption von CO an NiO im Bereich niedriger Temperaturen ($< 200°C$). Im Falle der CO-Einwirkung auf NiO bestehen die an der Oberfläche auftretenden Prozesse aus

---

Hier bedeutet $\mathfrak{B} = kT/e$ und n^0_- die für E_L maßgebende Bezugskonzentration der freien Elektronen, die man als „Entartungskonzentration" bezeichnet. Diese wird dann erreicht, wenn das chemische Potential μ_- der freien Elektronen die Elektronenenergie E_L der Leitungsbandkante (Bild 5) erreicht.

Eine zu (III) ähnliche Beziehung erhält man für das elektrochemische Potential η_p der Defektelektronen:

$$\eta_p = E_V - \mathfrak{B}\, ln \frac{n_+}{n^0_+} + V \tag{IV}$$

wo n^0_+ die Entartungskonzentration der Defektelektronen und E_V die Elektronenenergie der Valenzbandkante ist.

Wie wir in der späteren Betrachtung sehen werden, ist die Kenntnis der Größen η_-, η_p, E_L und E_V allein von untergeordneter Bedeutung. Vielmehr interessieren die Differenzwerte $E_L - \eta_- = \Delta\eta_-$ und $\eta_p - E_V = \Delta\eta_p$, also

$$\Delta\eta_- = \mathfrak{B}\, ln \frac{n^0_-}{n_-} + V \tag{V}$$

und

$$\Delta\eta_p = \mathfrak{B}\, ln \frac{n^0_-}{n_+} + V \tag{VI}$$

den beiden folgenden, in Hin- und Rückrichtung getrennt zu betrachtenden Teilreaktionen:

$$\mathrm{CO\,(gas)} + \mathrm{O}^{(\sigma)} \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{CO}^{\times(\sigma)} \qquad \text{Physisorption} \tag{7}$$

$$\mathrm{CO}^{\times(\sigma)} + |\,\mathrm{e}\,|^{\cdot(R)} \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{CO}^{+(\sigma)} \qquad \text{Chemisorption} \tag{8}$$

k_1, k_1', k_2 und k_2' sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten, deren Einzelbedeutung aus Gl. (9) hervorgeht; $\mathrm{O}^{(\sigma)}$ soll einen noch unbesetzten und für die nachfolgende Chemisorption geeigneten Oberflächenplatz bezeichnen. $|\,\mathrm{e}\,|^{\cdot(R)}$ kennzeichnet ein Defektelektron aus der Randschicht (R) und das liegende Kreuz den ungeladenen Zustand der Molekel.

Im Sinne der klassischen Reaktionskinetik erhalten wir aus (7) und (8) für die Physisorptionsgeschwindigkeit $\dot{\mathfrak{n}}_{\mathrm{CO}^\times}$ (= $\mathrm{CO}^\times$-Teilchen · cm^{-2} · sec^{-1}):

$$\dot{\mathfrak{n}}_{\mathrm{CO}^\times} = k_1 \mathfrak{n}_\mathrm{O}\, p_\mathrm{CO} - k_1' \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^\times} - k_2 \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^\times} n_+^{(R)} + k_2' \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^+} \tag{9}$$

Hier sind $\mathfrak{n}_\mathrm{O} = \mathfrak{n}_\mathrm{O}^0 - \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^\times} - \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^+}$ die noch verbleibenden, d.h. besetzbaren, Plätze auf der Halbleiteroberfläche je cm², wobei $\mathfrak{n}_\mathrm{O}^0$ die Zahl der gesamten besetzbaren Plätze je cm² und $\mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^\times}$ bzw. $\mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^+}$ die Oberflächenkonzentration der physi- bzw. chemisorbierten CO-Teilchen ist. Ferner bedeuten p_CO den CO-Partialdruck und $n_+^{(R)}$ die Defektelektronenkonzentration (Teilchen je cm³) in der Randschicht. In gleicher Weise erhält man den Ausdruck für die Chemisorptionsgeschwindigkeit aus Gl. (8):

$$\dot{\mathfrak{n}}_{\mathrm{CO}^+} = k_2\, \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^\times}\, n_+^{(\mathrm{R})} - k_2'\, \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^+} \tag{10}$$

Unter Umgehung der Ableitung erhalten wir für die Chemisorptionsgeschwindigkeit:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathfrak{n}}_{\mathrm{CO}^+} &= k \frac{K_1 p_\mathrm{CO}}{1 + K_1 p_\mathrm{CO}} \exp\{-(\Delta\eta_p + V_D)/\mathfrak{B}\} - \\ &- k' \mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^+} \exp(-\Delta E_\mathrm{CO}/\mathfrak{B}) \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

mit

$$k = \alpha_p \mathfrak{n}_\mathrm{O}^0\, n_+^0 \text{ und } k' = \alpha_p\, n_+^0\,.$$

Hierbei wurde ein vorgelagertes Physisorptionsgleichgewicht vorausgesetzt und für k'_2, das einen statistischen Koeffizienten der Defektelektronen-Emission darstellt *), der folgende Ausdruck verwandt:

$$k_2' = \alpha_p n_+^0 \exp(-\Delta E_\mathrm{CO}/\mathfrak{B}). \tag{12}$$

---

*) Der aus der Halbleiter-Physik entlehnte Ausdruck kennzeichnet den Übergang von Defektelektronen aus dem Valenzband des Halbleiters an das chemisorbierende Gas. Effektiv wird hierbei aber ein Elektron von der chemisorbierenden Molekel in das Valenzband abgegeben, wo es ein Defektelektron vernichtet. Die Molekel selbst geht hierbei in einen einfach positiv geladenen Zustand über.

Ferner wurde für $n_+^{(R)}$ aus der Theorie des Bändermodells (Bild 1)

$$n_+^{(R)} = n_+^0 \; \exp \left\{ - (\Delta\eta_p + V_D)/\mathfrak{B} \right\} \tag{13}$$

gesetzt.

α_p bedeutet den statistischen Wiedervereinigungskoeffizienten für $\mathrm{CO}^\times + |\mathrm{e}|^\cdot$, n_+^0 die Entartungskonzentration der Defektelektronen und $\mathfrak{B} = \frac{kT}{e}$ (k = Boltzmann-Konstante und e = Elementarladung), sowie V_D das Diffusionspotential über der Raumladungsrandschicht. Die Größen $\Delta\eta_p = \eta_p - E_V$ und $\Delta E_{\mathrm{CO}} = E_{\mathrm{CO}} - E_V$ mit E_{CO} dem Umladungsniveau des adsorbierten CO und E_V der Elektronenenergie der oberen Valenzbandkante sind aus Bild 1 zu entnehmen. Wie man aus Gl.(11) und dem Bändermodell aus Bild 1 erkennt, nimmt die Chemisorptionsgeschwindigkeit von CO mit steigendem p_{CO} und fallendem Wert von $\Delta\eta_p$ bzw. Erhöhung der Defektelektronenkonzentration zu, wenn man die folgende Beziehung berücksichtigt:

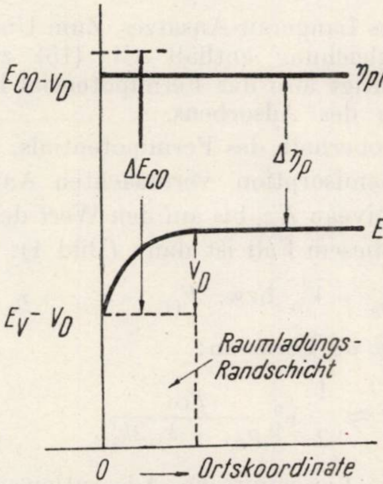


Bild 1. – Energie-Bändermodell eines p-Typ-Oxyds bei CO-Chemisorption mit Verarmung an Defektelektronen in der Randschicht.

$$\Delta\eta_p = \mathfrak{B}\, ln \frac{n_+^0}{n_+} + V_D. \tag{14}$$

Unter der Voraussetzung, daß ein nennenswerter Störstellentransport in der Randschicht zu vernachlässigen ist und damit also keine merkliche Oberflächenreaktion vorhanden ist, kann man in erster Näherung mit einem

Chemisorptionsgleichgewicht im Sinne Gl.(8) rechnen und erhält die folgende Beziehung:

$$\mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^+} = \mathfrak{n}_0^0 \frac{p_{\mathrm{CO}}}{p_{\mathrm{CO}} + p_{\mathrm{CO}}^0} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left\{(\Delta\eta_p - \Delta E_{\mathrm{CO}} + V_D)/\mathfrak{B}\right\}} \tag{15}$$

mit

$$p_{\mathrm{CO}}^0 = \frac{k_1'}{k_1} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left\{-(\Delta\eta_p - \Delta E_{\mathrm{CO}} + V_D)/\mathfrak{B}\right\}}$$

Gl.(15) hat die Form eines Langmuir-Ansatzes. Zum Unterschied von der Langmuirschen Adsorptionsgleichung enthält Gl. (15) zwei gegenläufige Fermifaktoren; sie berücksichtigt also das Fermipotential bzw. die Elektronenfehlordnungskonzentration des Adsorbens.

Liegt E_{CO} nicht zu weit oberhalb des Fermipotentials, so kann mit dem durch die fortschreitende Chemisorption verursachten Anwachsen von V_D das elektronische Umladungsniveau E_{CO} bis auf den Wert des Fermipotentials maximal gesenkt werden; in diesem Fall ist dann (Bild 1):

$$\Delta E_{\mathrm{CO}} = \Delta\eta_p + V_D \quad \text{bzw.} \quad E_{\mathrm{CO}} - V_D = \eta_p \tag{16}$$

und Gl. (15) nimmt die folgende Form an:

$$\mathfrak{n}_{\mathrm{CO}^+} \approx \frac{1}{2} \mathfrak{n}_0^0 \frac{p_{\mathrm{CO}}}{p_{\mathrm{CO}} + k_1/2k_1'} \tag{17}$$

Wie man erkennt, ist die Langmuirsche Adsorptionsgleichung nur ein Spezialfall der hier abgeleiteten Beziehung, da diese sowohl die Adsorption ohne elektronische Reaktion (Physisorption) als auch die mit einem elektronischen Teilschritt verbundene Adsorption (Chemisorption) berücksichtigt. Zu völlig identischen Ausdrücken gelangt man für die Chemisorption von Wasserstoff und Sauerstoff sowohl an NiO als auch an einem *n*-Typ-Oxyd, wie z.B. ZnO.

2.2 CHEMISORPTION MIT STÖRSTELLENREAKTION

Um die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (11) zu prüfen, wurde die Aufnahmegeschwindigkeit von CO an NiO in Abhängigkeit von $\Delta\eta_p$ bzw. von der Defektelektronenkonzentration bei 150°C und $p_{\mathrm{CO}} = 30$ Torr ermittelt. Die Versuche wurden durch Vergleichsmessungen in einer empfindlichen gasvolumetrischen Apparatur mit einem Mikromembranmanometer ausgeführt. Die Oxydmenge, deren Oberfläche mittels einer BET-Anlage bestimmt wurde, war so bemessen, daß über 100 m² Oberfläche zur Verfügung standen. Auf Grund der Tatsache, daß die Defektelektronenkonzentration im NiO durch Einbau von Li_2O definiert erhöht und durch Einbau von Ga_2O_3 definiert erniedrigt werden kann [6], wurde unter den obigen Versuchsbedingungen die Aufnahmegeschwindigkeit von CO an reinem Nickeloxyd und von mit Li_2O bzw. Ga_2O_3 dotiertem NiO bestimmt. Während der in Bild 2 dargestellte Befund an mit Ga_2O_3 versetzen NiO-Kristallen, wo die Defektelektronenkonzentration herabgesetzt wird, nach Gl. (11) verständlich ist, überrascht zunächst das Ergebnis der CO-Chemisorption an mit Li_2O dotiertem NiO. Im letzten Fall sollte nämlich infolge Vergrößerung der Defektelektronenkonzentration auch die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Chemisorption von CO gemäß Gl. (11) und (15) zunehmen; das Gegenteil war der Fall.

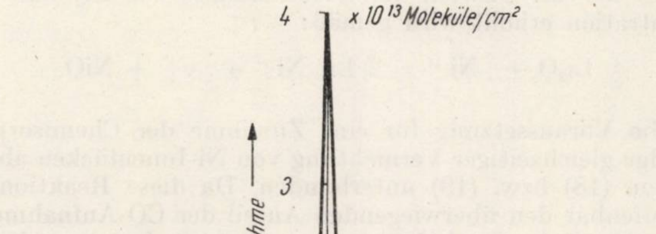


Bild 2. – CO-Aufnahme nach 10^3 sec an NiO mit und ohne Zusätze von Fremdoxyden bei 150°C und $p_{CO} = 30$ Torr.

Dieser bei Ausschluß von Störstellenreaktionen zunächst unverständliche Befund findet jedoch seine Erklärung, wenn man berücksichtigt, daß neben der reinen Chemisorption gemäß Gl. (8) noch eine Folgereaktion mit den Ni-Ionenlücken $|\,Ni\,|'$ ins Spiel kommt, so daß mit zusätzlichen Oberflächenreaktionen zu rechnen ist, wie z.B. den folgenden:

$$CO^{+(\sigma)} + |\,Ni\,|'^{(R)} + NiO \rightarrow CO_2^{\times(\sigma)} \qquad (18)$$

und

$$CO^{+\,(\sigma)} + |\,Ni\,|^{\prime(R)} + 2NiO \rightarrow NiCO_2^{\times\,(\sigma)} \qquad (19)$$

Die sich an die Chemisorption anschließenden Oberflächenreaktionen (18) und (19) sind also an das Vorhandensein von Ni-Ionenlücken gebunden. Dies geht besonders eindrucksvoll aus CO-Aufnahmeversuchen an mit Li_2O dotiertem NiO hervor. Obwohl durch den Einbau von Li_2O die Defektelektronenkonzentration erhöht wird gemäß:

$$Li_2O + |\,Ni\,|' = 2\ Li\,|\,Ni\,|' + |\,e\,|^{\bullet} + NiO \qquad (20)$$

und damit die Voraussetzung für eine Zunahme der Chemisorption erfüllt ist, wird infolge gleichzeitiger Vernichtung von Ni-Ionenlücken aber die Oberflächenreaktion (18) bzw. (19) unterbunden. Da diese Reaktion jedoch am reinen NiO offenbar den überwiegenden Anteil der CO-Aufnahme ausmacht, ist der starke Abfall der CO-Aufnahme an mit Li_2O dotiertem NiO verständlich, wenn auch die reine Chemisorption, die allerdings sehr klein ist, zugenommen hat. Für eine maßgebende Beteiligung solcher Oberflächenreaktionen spricht auch die Zusammensetzung des desorbierten Gases, wo stets ein mehr oder minder großer Anteil an CO_2 gefunden wird.

Für das Ausmaß der CO-Aufnahme sind also nicht nur die Defektelektronen, sondern auch die Ionenlücken maßgebend. Sobald alle Ionenlücken aus der Raumladungsrandschicht vernichtet sind, sollte die Reaktion zum Stillstand kommen bzw., wenn sie bereits vorher durch Einbau von Li_2O gemäß Gl. (20) vernichtet wurden, sollte nur eine reine Chemisorption ablaufen, sofern man nicht Temperaturen anwendet und Versuchszeiten wählt, bei denen chemisorbiertes CO auch mit NiO ohne Anwesenheit von Ni-Ionenlücken unter Bildung von freien Elektronen und überschüssigen Ni-Ionen bzw. Sauerstoffionenlücken reagieren kann. Daß in der Tat als Vorbedingung einer CO-Aufnahme die Anwesenheit von Defektelektronen erforderlich ist, erkennt man aus den CO-Aufnahmemessungen an mit Ga_2O_3 dotiertem NiO, wo gemäß

$$Ga_2O_3 + |\,e\,|^{\bullet} = 2\ Ga\,|\,Ni\,|^{\bullet} + |\,Ni\,|' + 3\ NiO \qquad (21)$$

die Konzentration der Defektelektronen erniedrigt und die der Ni-Ionenlücken erhöht wird.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ergibt sich der bemerkenswerte Befund, daß bei der CO-Einwirkung auf NiO auch schon in einem so niedrigen Temperaturgebiet von 100 bis 150°C etwa nur 1% des aufgenommenen CO in chemisorbierter Form vorliegt, während der größte Anteil durch Oberflächenreaktion chemisch abreagiert hat. Weiterhin darf man schließen, daß die eigentliche Chemisorption rasch abläuft und mit den üblichen Messungen der Gasaufnahme, die durch ein logarithmisches Zeitgesetz beschrieben werden kann, häufig nichts zu tun hat. Was man bisher immer wieder unter der Annahme einer Chemisorption gemessen hat, ist die Oberflächenreaktion oder genauer der Feldtransportschritt der Ionen über Fehlordnungsstellen zur Oberfläche hin oder von ihr weg. Dies macht sich auch u.a. in dem logarithmischen Zeitgesetz bemerkbar, das immer wieder beobachtet wird und in

Bild 3 auch für die CO-Aufnahme von NiO gefunden wird. Die in diesem Zusammenhang oft zitierte Elowitsch-Gleichung kann auf Grund dieser Ausführungen nur formale Bedeutung haben, da ihr der physikalische Hintergrund fehlt.

Wie aus Bild 4 zu entnehmen ist, scheint für die Aufnahme von Wasserstoff durch NiO die Beziehung (11) erfüllt zu sein, so daß man geneigt wäre, hier auf eine reine Chemisorption im Sinne der Ausführungen im Abschnitt 2.1 zu schließen. Im Gegensatz zur CO-Aufnahme wurde aber hier beobachtet, daß bei Verwendung von Wasserstoff auch noch nach einer Versuchszeit von einer Woche bei 100°C eine Gasaufnahme feststellbar war. Dieser Befund läßt sich aber nur verstehen, wenn man auch hier neben der eigentlichen Chemisorption gemäß:

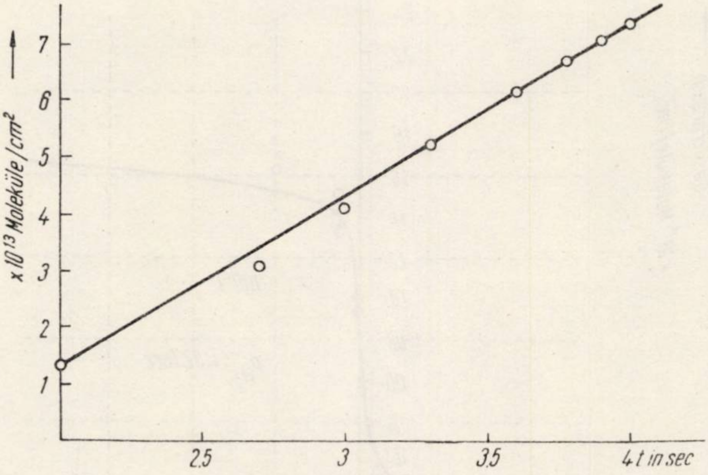


Bild 3. — Zeitlicher Verlauf der CO-Aufnahme von NiO bei 150°C und $p_{CO} = 30$ Torr.

$$H_2^{\times\,(\sigma)} + |\,e\,|^{\cdot\,(R)} \longleftarrow H_2^{+\,(\sigma)} \tag{22}$$

noch mit Oberflächenreaktionen zu rechnen hat, die im Gegensatz zum CO/NiO-System bei 100°C neben der Ni-Ionenlücken-Reaktion gemäß:

$$H_2^{+\,(\sigma)} + |\,Ni\,|' + NiO \longrightarrow H_2O^{\times\,(\sigma)} \tag{23}$$

auch ohne Ni-Ionenlücken ablaufen unter Bildung von Ni-Ionen auf Zwischengitterplätzen, $Ni^{\cdot}$, bzw. von Sauerstoffionenlücken, $|O|^{\cdot}$ gemäß:

$$H_2^{+\,(\sigma)} + NiO \longrightarrow H_2O^{\times\,(\sigma)} + Ni^{\cdot\,(\sigma)} \tag{24}$$

bzw.

$$H_2^{+\,(\sigma)} \longrightarrow H_2O^{\times\,(\sigma)} + |O|^{\cdot\,(\sigma)} \tag{25}$$

Die Reaktionsschritte (24) und (25) haben jedoch zur Voraussetzung, daß auch eine Chemisorption von Wasserstoff unter Bildung von freien Elektronen gemäß:

$$H_2^{\times\,(\sigma)} \longrightarrow H_2^{+\,(\sigma)} + e'^{(R)} \tag{26}$$

ablaufen kann und damit eine Fehlordnungsinversion möglich ist, d.h. Auftreten von Ionenstörstellen mit positiver Überschußladung und freien Elektronen e', wobei NiO im Oberflächenbereich zu einem *n*-Typ-Halbleiter wird. (Eine Fehlordnungsinversion vom *p*- zum *n*- Typ-Halbleiter konnte aus dem Verlauf der differentiellen Thermospannung von mit Ga_2O_3 dotierten NiO-Proben in Abhängigkeit vom Ga_2O_3-Gehalt nachgewiesen werden [7]). Dieser experimentelle Befund stimmt auch mit der Beobachtung überein, daß NiO sich mit Wasserstoff bei niedrigeren Temperaturen erheblich rascher reduzieren läßt als mit CO.

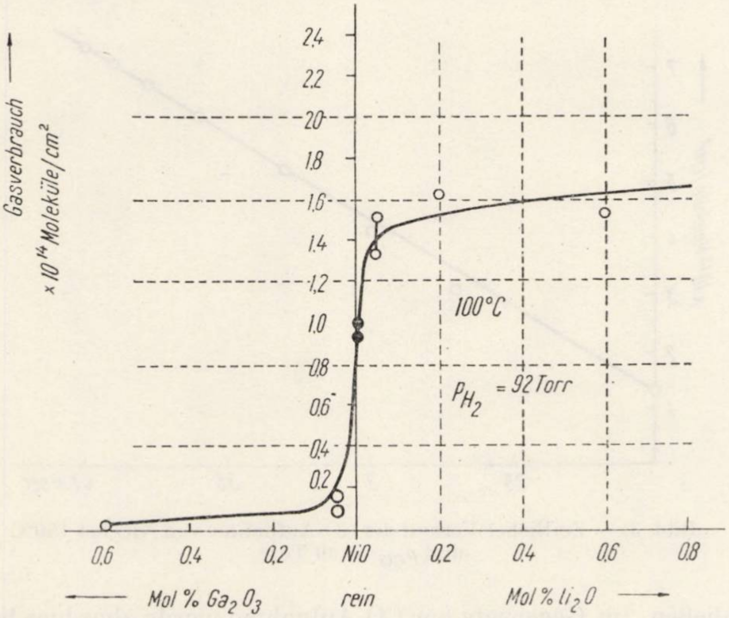


Bild 4. – Wasserstoffaufnahme nach $4 \cdot 10^3$ sec an NiO mit und ohne Zusätze von Fremdoxyden bei 100°C und $p_{H_2} = 92$ Torr.

3. CHEMISORPTION VON GASEN AN PHOTOHALBLEITENDEN OXYDEN UNTER LICHTEINWIRKUNG

Auf Grund der in der Literatur vorhandenen und hier vorliegenden Versuchsergebnisse kann eine elektronische Wechselwirkung zwischen der Kristalloberfläche und dem chemisorbierenden Gas wohl nicht in Frage gestellt werden. Um weitere Informationen über den Mechanismus dieser Elektronenreaktionen zu erhalten, untersuchten wir den Vorgang der Gaseinwirkung an belichteten photohalbleitenden Oxyden, wie z.B. ZnO und TiO_2. Wie bekannt [8], werden beim Bestrahlen von ZnO-Kristallen mit Licht der

Wellenlänge $\lambda = 380$ mμ, also im Gebiet der optischen Eigenabsorption, in der Nähe der Oberfläche, d.h. im Einstrahlbereich von etwa 10^{-5} cm, Elektron-Lochpaare erzeugt, wobei ein Elektron aus dem voll besetzten Valenzband ins Leitungsband gehoben wird:

$$h\nu \longrightarrow e' \text{ (Leitungsband)} + |e|^{\bullet} \text{ (Valenzband)} \tag{27}$$

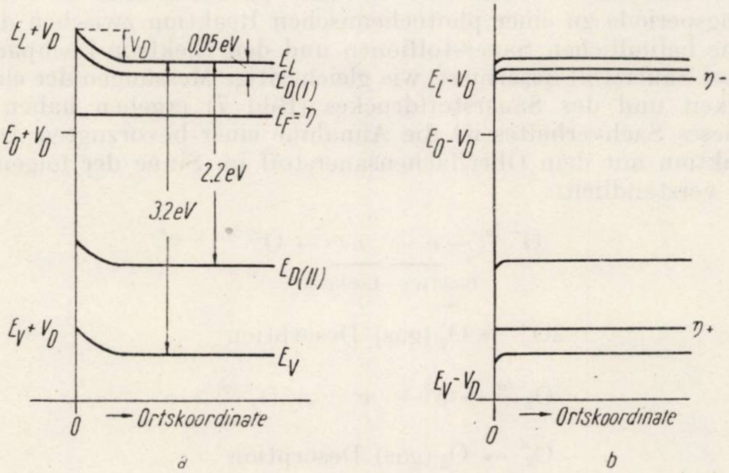


Bild 5. — Energie-Bändermodell des ZnO im unbelichteten (*a*) und belichteten (*b*) Zustand. Neben dem Bandkantenabstand $E_L - E_V = 3{,}2$ eV ist auch die Lage des 1. Donatorniveaus $E_{D\,(\mathrm{I})}$ mit der Reaktion $\mathrm{Zn}^{\times} \longleftrightarrow \mathrm{Zn}^{\cdot} + e'$ und des 2. Donatorniveaus $E_{D\,(\mathrm{II})}$ mit der Reaktion $\mathrm{Zn}^{\cdot} \longleftrightarrow \mathrm{Zn}^{\cdot\cdot} + e'$ angegeben. Als Beispiel eines chemisorbierten Gases ist das Umladungsniveau E_0 von Sauerstoff eingezeichnet. Auf Grund der Chemisorption ist eine Verarmung an freien Elektronen aufgetreten, was sich durch ein Aufbiegen der Bandkanten und Niveaus nach oben ($+\,V_D$) bemerkbar macht. Im Gegensatz hierzu sind am belichteten Kristall die Aufbiegungen verschwunden und sogar eine geringe Abbiegung vorhanden. Hier ist das Fermipotential η in zwei elektrochemische Potentiale η_- und η_+ aufgespalten, die im Gegensatz zum Fermipotential nicht auf Gleichgewichtkonzentrationen n_- und n_+ basieren.

Durch die während der Einstrahlung verursachte Anhäufung von freien Elektronen und Defektelektronen im Oberflächenbereich des ZnO-Kristalls (Bild 5) und des hierdurch bewirkten Ungleichgewichts infolge der starken Elektronenfehlordnungsvermehrung, wird das System nach Reaktionsmöglichkeiten suchen, um diesen Ungleichgewichtszustand durch erhöhte Elektronenreaktionen wieder abzubauen. Dies äußert sich in der Vernichtung dieser Elektron-Lochpaare an günstigen Stellen, auf deren Natur wir später zu sprechen kommen.

Auf Grund des aus Bild 6 zu entnehmenden Verlaufs der Hell- und Dunkelleitfähigkeit einmal unter einem Sauerstoffdruck von 98 Torr und zum anderen im Vakuum $\leqslant 10^{-4}$ Torr darf man folgern, daß die Erzeugung und Vernichtung von elektronischen Ladungsträgern durch die Anwesenheit von

Sauerstoff maßgebend beeinflußt wird. Wie man ferner aus Bild 6 erkennt, bleibt die durch Licht im Vakuum erzeugte Leitfähigkeit zunächst auch im Dunkeln zum großen Teil erhalten und klingt nur sehr langsam ab, während sie in Sauerstoff — auch bei nachträglichem Zuführen in der Dunkelperiode — verhältnismäßig rasch wieder verschwindet. Durch diesen experimentellen Befund kann die Elektron-Lochpaarbildung allein nicht für die beobachtete Leitfähigkeitszunahme verantwortlich sein. Vielmehr muß es während der Belichtungsperiode zu einer photochemischen Reaktion zwischen den an der Oberfläche befindlichen Sauerstoffionen und den Elektron-Lochpaaren kommen, wobei Sauerstoff desorbiert, wie gleichzeitige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Sauerstoffdruckes (Bild 7) ergeben haben [9]. Auf Grund dieses Sachverhaltes ist die Annahme einer bevorzugten Defektelektronenreaktion mit dem Oberflächensauerstoff im Sinne der folgenden Gleichungen verständlich:

$$\mathrm{O}^{-\,(\sigma)} + \underbrace{\mathrm{e}' + |\,\mathrm{e}\,|^{\cdot}}_{\text{Elektron—Lochpaar}} \rightarrow \mathrm{O}^{\times\,(\sigma)} + \mathrm{e}' \qquad (28a)$$

$$2\mathrm{O}^{\times} \rightarrow \mathrm{O}_2\,(\text{gas})\ \text{Desorption} \qquad (28b)$$

bzw.

$$\mathrm{O}_2^{-\,(\sigma)} + \mathrm{e}' + |\,\mathrm{e}\,|^{\cdot} \rightarrow \mathrm{O}_2^{\times\,(\sigma)} + \mathrm{e}' \qquad (29a)$$

$$\mathrm{O}_2^{\times} \rightarrow \mathrm{O}_2\,(\text{gas})\ \text{Desorption} \qquad (29b)$$

Durch die bevorzugte Defektelektronenvernichtung kommt es zu einem Überschuß an freien Elektronen in Oberflächennähe, die auch maßgebend als Ladungsträger in Frage kommen.

Wie man aus Langzeit-Belichtungsversuchen schließen muß, wird während der Belichtung nicht nur chemisorbierter Sauerstoff desorbieren, sondern infolge Nachlieferung von Oberflächen-Sauerstoff durch das sich laufend einstellende gestörte Oberflächengleichgewicht:

$$\mathrm{ZnO} \longleftrightarrow \mathrm{O}^{-\,(\sigma)} + \mathrm{Zn}^{\cdot(\sigma)} \qquad (30)$$

wird auch Sauerstoff zur Desorption gelangen, der aus dem ZnO-Gitter stammt, das also durch die Photolyse von der Oberfläche her abgebaut wird. Diese Photolyse wird bei niedrigen Sauerstoffdrucken begünstigt. Unter diesen Versuchsbedingungen wird das Gleichgewicht (30) durch den Ablauf der Lichtreaktion (28) laufend von links nach rechts verschoben, wobei insgesamt nicht nur freie Elektronen, sondern auch Zn-Ionen $\mathrm{Zn}^{\cdot}$ auf Zwischengitterplätzen in der Oberfläche (Index σ) entstehen.

Das Vernichten der Ladungsträger in der Dunkelperiode in Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt durch die einsetzende Chemisorption von Sauerstoff:

$$\mathrm{O}_2\,(\text{gas}) \longleftrightarrow \mathrm{O}_2^{\times\,(\sigma)} \qquad \text{Physisorption} \qquad (31)$$

und

$$\mathrm{O}_2^{\times\,(\sigma)} + \mathrm{e}'^{(R)} \longleftrightarrow \mathrm{O}_2^{-\,(\sigma)} \qquad \text{Chemisorption} \qquad (32)$$

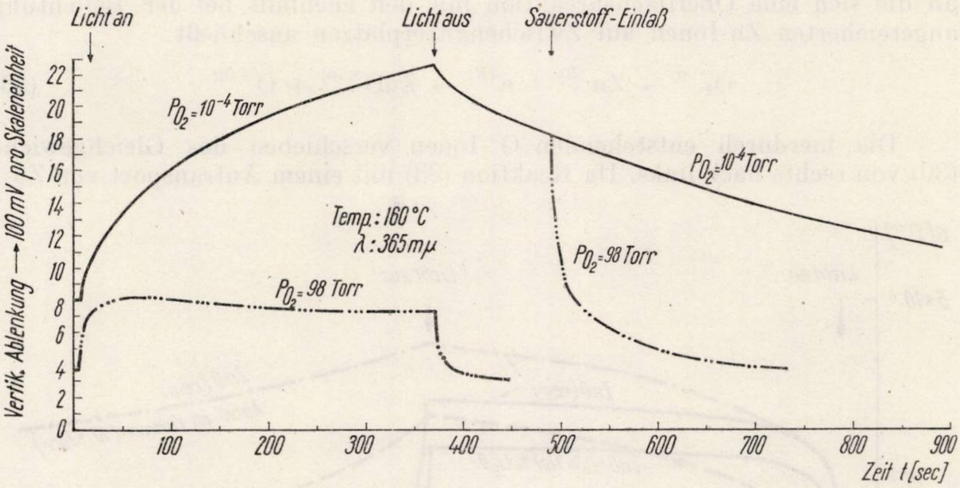


Bild 6. – Zeitlicher Verlauf der Dunkel- und Photoleitung von ZnO bei 160°C und Licht von 365 mμ bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-4} und 98 Torr.

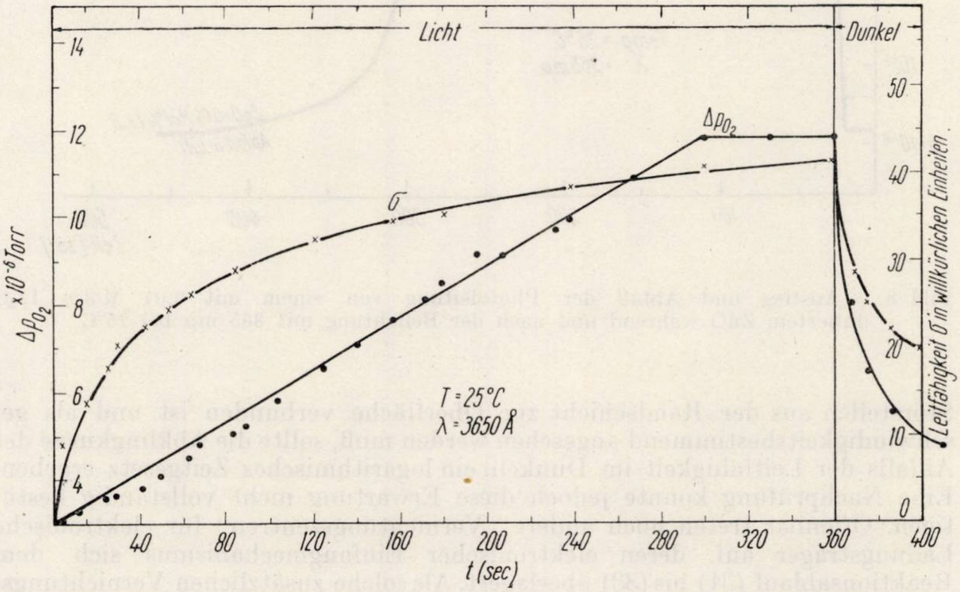


Bild 7. – Zeitlicher Verlauf des Leitfähigkeitsanstieges σ und der Druckzunahme infolge Desorption von Sauerstoff während der Belichtung mit 365 mμ Licht bei 25°C nach Medved [8].

an die sich eine Oberflächenreaktion mit den ebenfalls bei der Belichtung angereicherten Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen anschließt:

$$O_2^{-\,(\sigma)} + Zn^{\cdot(R)} + e'^{(R)} \rightarrow ZnO^{\times\,(\sigma)} + O^{-\,(\sigma)} \qquad (33)$$

Die hierdurch entstehenden O^--Ionen verschieben das Gleichgewicht (30) von rechts nach links. Da Reaktion (33) mit einem Antransport von $Zn^{\cdot}$-Störstellen aus der Randschicht zur Oberfläche verbunden ist und als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden muß, sollte die Abklingkurve des Abfalls der Leitfähigkeit im Dunkeln ein logarithmisches Zeitgesetz ergeben. Eine Nachprüfung konnte jedoch diese Erwartung nicht vollständig bestätigen. Offenbar treten noch andere „Vernichtungszentren" für elektronische Ladungsträger auf, deren elektronischer Einfangmechanismus sich dem Reaktionsablauf (31) bis (33) überlagert. Als solche zusätzlichen Vernichtungszentren sind offenbar Kristallkanten und inhomogene Gitterverzerrungen aufzufassen, wie sie beim intensiven Mahlen pulverförmigen Zinkoyxds verursacht werden und dem Zinkoxyd eine Gelbfärbung verleihen. Gleichzeitig

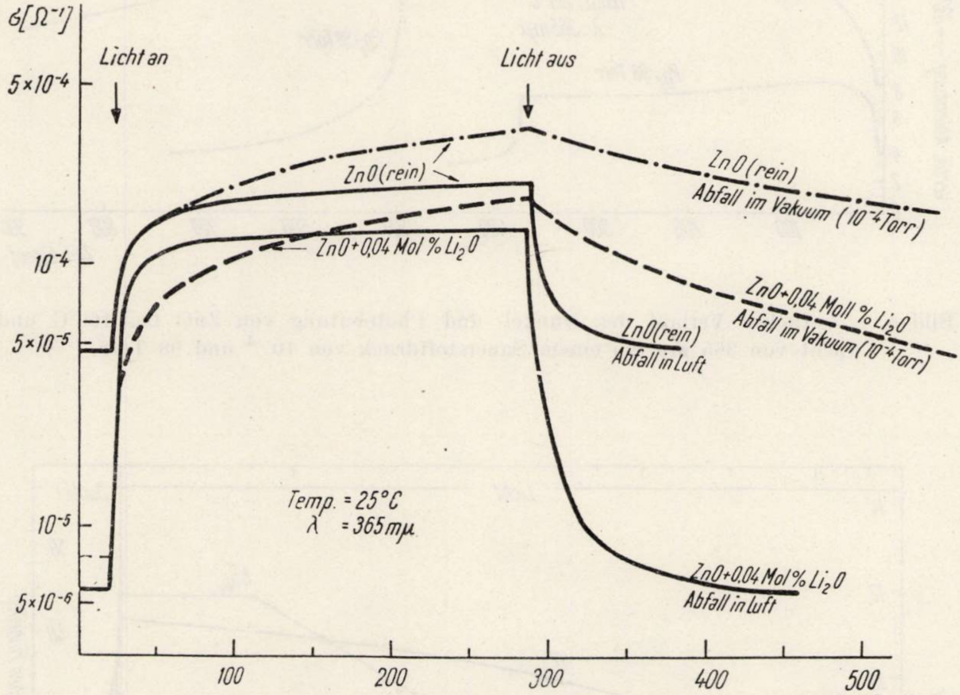


Bild 8. — Anstieg und Abfall der Photoleitung von einem mit 0,04 Mol% Li_2O dotiertem ZnO während und nach der Belichtung mit 365 mμ bei 25°C.

sinkt die Photoempfindlichkeit einer aus solchem Material hergestellten Schicht stark ab [10].

Erhöht man die Konzentration der Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen durch Dotieren von ZnO mit Li_2O:

$$Li_2O + e' = 2\ Li\ |\ Zn\ |' + Zn^{\cdot} + ZnO, \qquad (34)$$

so beobachtet man (Bild 8), daß die Photoleitung im Hochvakuum nach einem

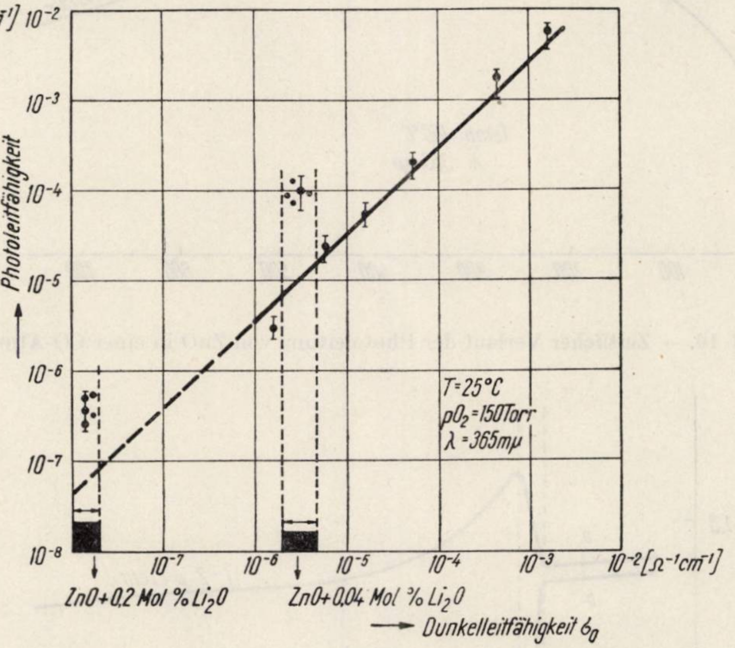


Bild 9. — Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von ZnO und von mit Li_2O dotiertem ZnO von der Dunkelleitfähigkeit bei 25°C und Licht von 365 mμ.

steileren Anstieg als am reinen ZnO in der anschließenden Dunkelperiode aber nur gleich rasch wie im Falle undotierter Proben abfällt. Allerdings nimmt das Verhältnis von Hell- und Dunkelleitfähigkeit etwa um den Faktor 10 zu (Bild 9). Über die Kinetik der Chemisorption und Desorption von Sauerstoff an unbelichteten und belichteten ZnO-Oberflächen an Hand elektrischer Leitfähigkeitsmessungen berichtet Mjasnikow [11].

Belichtet man ZnO in einer CO-Atmosphäre, so beobachtet man im Gegensatz zum zeitlichen Verlauf der Photoleitung im Vakuum einen steileren Anstieg, der sich rasch einem Endwert nähert, während im Vakuum auch in diesem Zeitintervall noch ein stetiger Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet wird (Bild 10).

Aus gasvolumetrischen Untersuchungen von Terenin [12] geht hervor, daß im Gegensatz zu Sauerstoff die Chemisorption von CO durch belichtetes

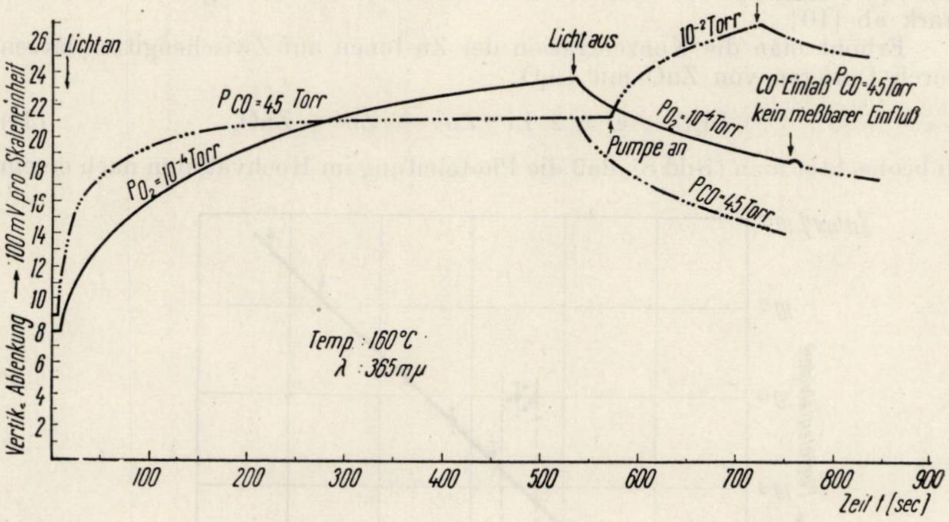


Bild 10. — Zeitlicher Verlauf der Photoleitung von ZnO in einer CO-Atmosphäre.

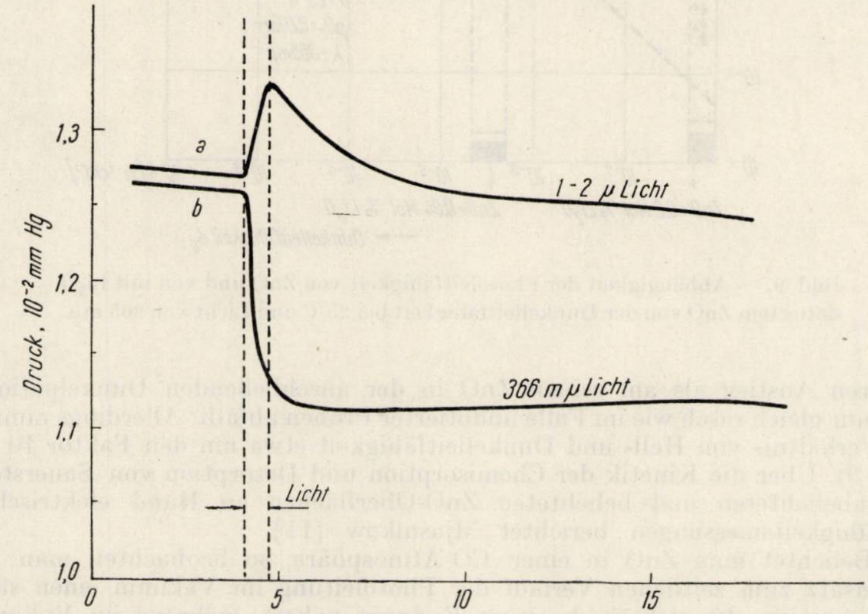


Bild 11. — Zeitlicher Verlauf der CO-Druckabnahme bzw. -zunahme während der Belichtung von ZnO mit 365 mμ bzw. mit rotem Licht von 1 bis 2 μ bei 90°C nach Terenin und Solonitzin [12].

ZnO gefördert wird (Bild 11). Demzufolge darf man schließen, daß auch CO beim Chemisorbieren unter Licht bevorzugt mit Defektelektronen reagiert, etwa wie folgt:

$$\mathrm{CO\ (gas)} \rightleftharpoons \mathrm{CO}^{\times(\sigma)} \qquad \text{Physisorption} \qquad (35)$$

$$\mathrm{CO}^{\times(\sigma)} + |\mathrm{e}|^{\cdot(R)} \rightleftharpoons \mathrm{CO}^{+(\sigma)} \qquad \text{Chemisorption} \qquad (36)$$

wobei von den Elektron-Lochpaaren die äquivalente Menge an freien Elektronen zurückbleibt und auch hier überwiegend für den Ladungstransport zur Verfügung steht. Ohne Zweifel wird auch in diesem Fall die Chemisorption von einer Oberflächenreaktion in einem mehr oder minder großen Ausmaß begleitet sein, wobei $\mathrm{CO}^{+(\sigma)}$ mit dem Oberflächensauerstoff etwa in der folgenden Weise reagieren kann:

$$\mathrm{CO}^{+(\sigma)} + \mathrm{O}^{-(\sigma)} \rightarrow \mathrm{CO_2}^{\times(\sigma)} \qquad (37)$$

und

$$\mathrm{CO}_2^{\times(\sigma)} + \mathrm{e}'^{(R)} \rightarrow \mathrm{CO}_2^{-(\sigma)}$$

bzw.

$$\mathrm{CO}^{+(\sigma)} + \mathrm{O}^{-(\sigma)} + \mathrm{e}'^{(R)} \rightarrow \mathrm{CO}_2^{-(\sigma)} \qquad (38)$$

Hierbei wird der Oberflächen-Sauerstoff durch Verschiebung des Gleichgewichts (30) von links nach rechts nachgeliefert, so daß es im Endergebnis auch hier zu einer Anreicherung an freien Elektronen und $\mathrm{Zn}^{\cdot}$-Störstellen kommt. Daß in der Tat auch negativ geladene $\mathrm{CO_2}$-Molekeln chemisorbiert vorliegen, konnten wir an Hand der in Bild 12 wiedergegebenen Meßergebnisse nachweisen. Nach Bild 12 ist die Chemisorption von $\mathrm{CO_2}$ im Dunkeln mit einer Widerstandszunahme verbunden. Ferner legt auch der in Bild 10 während der Belichtungsperiode erkenntliche zusätzliche Leitfähigkeitsanstieg beim Evakuieren der vorher in CO befindlichen ZnO-Probe eine $\mathrm{CO_2}$-Chemisorption unter Elektronenverbrauch nahe. Anderenfalls wäre der zusätzliche Leitfähigkeitsanstieg während des Evakuierens nicht verständlich.

Auf Grund des langsamen Abklingens der durch Licht bei Gegenwart von CO und Abwesenheit von $\mathrm{O_2}$ erzeugten Leitfähigkeit in der Dunkelperiode scheinen die Reaktionen

$$\mathrm{CO}^{+(\sigma)} + \mathrm{e}'^{(R)} \rightarrow \mathrm{CO}^{\times(\sigma)} \xrightarrow{\text{Desorption}} \mathrm{CO\ (gas)} \qquad (39)$$

und

$$\mathrm{CO_2}^{-(\sigma)} \rightarrow \mathrm{CO}_2^{\times} + \mathrm{e}'^{(R)} \xrightarrow{\text{Desorption}} \mathrm{CO_2(gas)} \qquad (40)$$

nur sehr langsam zu erfolgen. Bei Einstrahlen von rotem Licht (1 bis 2 μ) konnte die Desorptionsreaktion gefördert werden, was Terenin [12] gasvolumetrisch und wir durch einen stärkeren Abfall der Leitfähigkeit bei Rotlichteinstrahlung nachweisen konnten.

Weitere Auskunft über den Reaktionsablauf von CO an ZnO-Oberflächen erhält man aus dem zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von mit Sauerstoff belegten ZnO-Oberflächen bei Einwirkung von CO. Wie in Bild 13 zu erkennen, wird die Photoleitung einer bei 160°C im Sauerstoff von 10 Torr befindlichen ZnO-Probe durch Hinzufügen von CO während der Belichtung abgebaut. Ferner ergibt sich eine mit steigendem CO-Druck wachsende

Abnahme der Leitfähigkeit. Außerdem wird gefunden, daß der Dunkelabfall nach der Belichtung mit steigendem CO-Druck steiler und im Endwert der Leitfähigkeit immer tiefer unterhalb des Ausgangswertes der Dunkelleitfähigkeit vor der Belichtung zu liegen kommt. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als man ja bei alleiniger Anwesenheit von CO eine größere Zunahme der Photoleitung erhält.

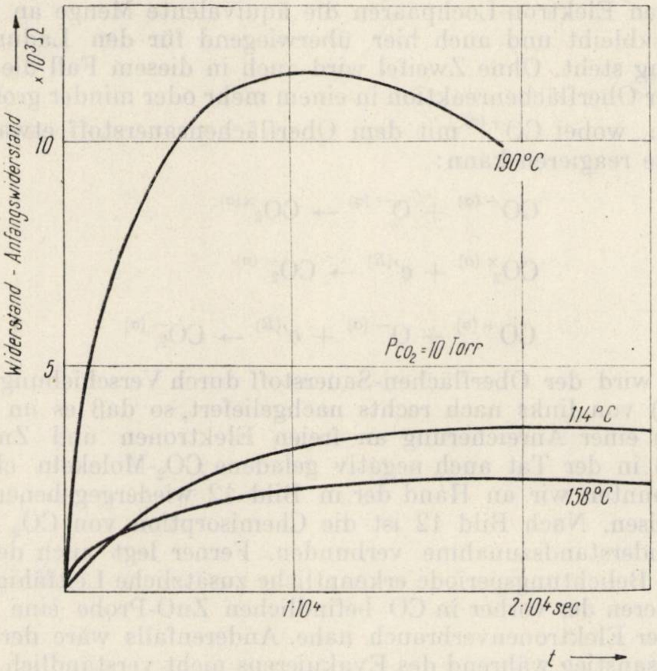


Bild 12. — Leitfähigkeitsabnahme von ZnO infolge Chemisorption von CO_2 bei verschiedenen Temperaturen und einem $p_{CO_2} = 10$ Torr *).

Fügt man in einem weiteren Versuch zu einer mit Sauerstoff belegten ZnO-Probe schon am Anfang — also noch in der Dunkelperiode — CO von 92 und 150 Torr bei 160°C zu, so beobachtet man im Gegensatz zu CO allein auch hier keine Zunahme, sondern eine Abnahme der Leitfähigkeit (Bild 14). Strahlt man nun Licht ein, so erfolgt wohl ein steiler Anstieg der Photoleitung, die aber schon nach kurzer Belichtungsdauer nach Durchlaufen eines Maximums wieder abfällt, deren absoluter Wert jedoch wesentlich kleiner ist als unter reiner CO-Atmosphäre. In der sich anschließenden Dunkelperiode nimmt die Leitfähigkeit rasch ab und sinkt auch hier erheblich unter ihren Ausgangswert vor Beginn der Belichtung. Sowohl an dunkeln wie an belichteten mit Sauerstoff vorbelegten ZnO-Oberflächen wird also beim Zufügen von CO in Gegenwart von O_2 die Konzentration der Ladungsträger — das sind

---

*) Gemessen von Dr. E. G. Schlosser, unveröffentlicht.

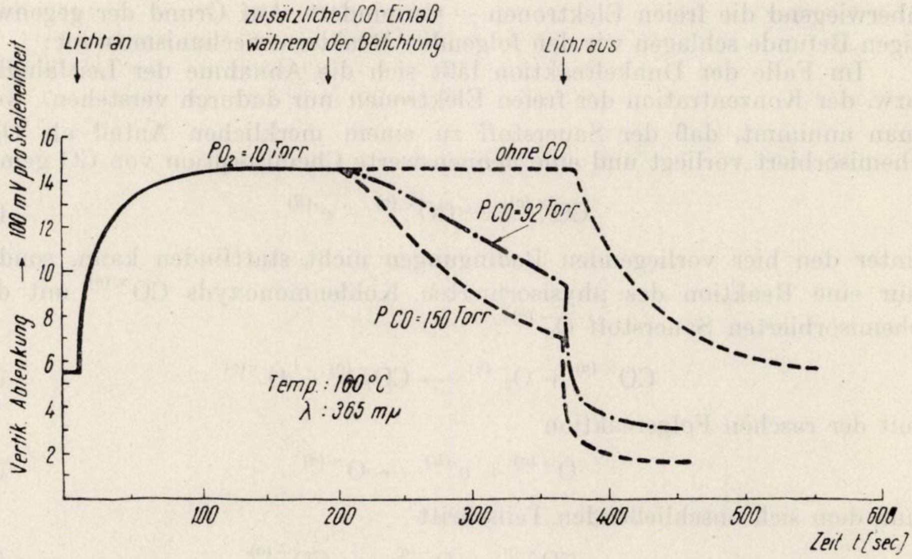


Bild 13. — Änderung des zeitlichen Verlaufs der Photo- und Dunkelleitfähigkeit durch Einführen von CO von einer anfänglich in Sauerstoff von 10 Torr befindlichen ZnO-Probe bei 160°C.

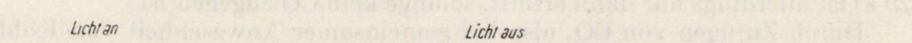


Bild 14. — Beeinflussung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit einer im O_2—CO—Gemisch befindlichen ZnO-Probe durch CO.

überwiegend die freien Elektronen — vermindert. Auf Grund der gegenwärtigen Befunde schlagen wir den folgenden Reaktionsmechanismus vor:

Im Falle der Dunkelreaktion läßt sich die Abnahme der Leitfähigkeit bzw. der Konzentration der freien Elektronen nur dadurch verstehen, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff zu einem merklichen Anteil als $O_2^{-\,(\sigma)}$ chemisorbiert vorliegt und eine nennenswerte Chemisorption von CO gemäß:

$$CO^{\times\,(\sigma)} \longleftrightarrow CO^{+\,(\sigma)} + e'^{(R)} \qquad (41)$$

unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht stattfinden kann, sondern nur eine Reaktion des physisorbierten Kohlenmonoxyds $CO^{\times\,(\sigma)}$ mit dem chemisorbierten Sauerstoff $O_2^{-\,(\sigma)}$:

$$CO^{\times\,(\sigma)} + O_2^{-\,(\sigma)} \longrightarrow CO_2^{-\,(\sigma)} + O^{\times(\sigma)} \qquad (42)$$

mit der raschen Folgereaktion

$$O^{\times\,(\sigma)} + e'^{(R)} \longrightarrow O^{-\,(\sigma)} \qquad (43)$$

und dem sich anschließenden Teilschritt

$$CO^{\times\,(\sigma)} + O^{-(\sigma)} \longrightarrow CO_2^{-\,(\sigma)} \qquad (44)$$

Dieser Reaktionsmechanismus dürfte für den Reaktionsablauf im Dunkeln diskutabel sein, erweckt jedoch zunächst für den Reaktionsablauf an belichteten ZnO-Oberflächen insofern Bedenken, als bei der Belichtung, wie vorher auseinandergesetzt wurde, die bevorzugte Reaktion mit den Defektelektronen gemäß (29 a) eine O_2^--Bildung unwahrscheinlich macht. Diese Annahme gemäß (29 a) ist allerdings nur dann erfüllt, solange kein CO zugegen ist.

Durch Zufügen von CO, also bei gemeinsamer Anwesenheit von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff in der Gasphase, ist der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit in Bild 14 nur dann zu verstehen, wenn man voraussetzt, daß die in der Belichtungsperiode erzeugten Defektelektronen nunmehr bevorzugt mit den physisorbierten CO-Molekeln an der ZnO-Oberfläche reagieren und erst in zweiter Linie mit dem Oberflächensauerstoff. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich der folgende Mechanismus:

$$CO^{\times\,(\sigma)} + e' + |\,e\,|^{\bullet} \longrightarrow CO^{+\,(\sigma)} + e', \qquad (45)$$

wodurch es durch den Teilschritt (45) zu einer Anreicherung an freien Elektronen kommen würde, wenn nicht die nachfolgenden elektronenverbrauchenden Teilschritte rasch abliefen:

$$O_2^{\times\,(\sigma)} + e'^{(R)} \longrightarrow O_2^{-\,(\sigma)} \qquad (46)$$

$$O_2^{-\,(\sigma)} + CO^{+\,(\sigma)} \longrightarrow CO_2^{\times\,(\sigma)} + O^{\times\,(\sigma)} \qquad (47)$$

$$O^{\times\,(\sigma)} + e'^{(R)} \longrightarrow O^{-\,(\sigma)} \qquad (48)$$

und

$$O^{-\,(\sigma)} + CO^{+\,(\sigma)} \longrightarrow CO_2^{\times\,(\sigma)} \qquad (49)$$

$$CO_2^{\times\,(\sigma)} + e'^{(R)} \longrightarrow CO_2^{-\,(\sigma)} \qquad (50)$$

Hiernach wird verständlich, daß der sich neu einspielende stationäre Zustand mit einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, d.h. der Konzentration der freien Elektronen, verbunden sein muß, wenn die Teilreaktionen (46) bis (50) rascher als der Reaktionsschritt (45) ablaufen. Offensichtlich muß es zu einer Anreicherung von $CO_2^{-\,(\sigma)}$-Teilchen an der ZnO-Oberfläche kommen, da die CO_2-Desorption langsam abzulaufen scheint. Kinetische Untersuchungen sind im Gange und sollen nach Abschluß an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Institut für physikalische Chemie,
Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 13. Dezember 1961

LITERATUR

1. W. Schottky, *Zur Frage der rationalen Störstellenbezeichnung*, *Halbleiterprobleme*. Bd. 4, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1958, S. 235 ff.
2. C. Wagner, W. Schottky, Z. Phys. Chem., (B) **11**, 163 (1930).
3. O. Knacke, I. N. Stranski, *Die Theorie des Kristallwachstums*, Ergeb. exakt. Naturwiss., **26**, 383 (1952).
4. W. Schottky, *Statistische Halbleiterprobleme*, *Halbleiterprobleme*. Bd. 1, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1954, S. 139 ff.
5. K. Hauffe, Z. Elektrochem., **65**, 321 (1961).
6. — *Fehlordnungserscheinungen und Leitungsvorgänge in ionen- und elektronenleitenden festen Stoffen*. Ergebn. exakt. Naturwiss., **25**, 193 (1951).
7. E. G. Schlosser, Z. Elektrochem., **65**, 453 (1961).
8. G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann, *Electronic Processes in ZnO*. Solid State Physics, **8**, 191 (1959).
9. D. B. Medved, J. Chem. Phys., **28**, 870 (1958).
10. K. Hauffe, J. Photogr. Sci. (London) im Druck.
11. И. А. Мясников, ЖФХ, **31**, 1720 (1957).
12. A. Terenin, Yu. Solonitzin, Disc. Faraday Soc., **28**, 28 (1959).

ON SOME PROBLEMS CONCERNING THE PREPARATION OF STEROID HORMONES STARTING FROM HYODESOXYCHOLIC ACID *)

BY

F. HODOŞAN

This is a discussion of the main problems connected with the introduction of the Δ^4-3-ketonic group, characteristic of steroid hormones, as well as of a group 6α-CH_3, starting from 3α, 6α-dihydroxylated 5β-steroids.

Among all bile acids used as starting materials in the synthesis of steroid hormones, the 3α, 6α-dihydroxycholanic (hyodesoxycholic) acid was most studied in the last 15 years. Most of the synthetical problems specific to this raw material arise from the necessity of converting the two equatorial hydroxyl groups from the 3α and 6α positions into a Δ^4-3-ketonic system, indispensable for causing any hormonal effect. Moreover, the existence of an oxygenated function at C-6 allows the introduction, in this position, of several groups able to produce in certain cases a considerable enhancement of hormonal activity.

In the following, the essential points of these synthetical problems will be briefly reviewed.

The attempts of selective acylation and hydrolysis [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] have lead to the conclusion that in 3α, 6α-dihydroxylated 5β-steroids there exists practically no reactivity difference in this respect between the two hydroxyl groups; this can be explained on the basis of the present ideas on conformational analysis. The investigations concerning the substitution and elimination reactions of the two hydroxyl groups and of certain functional

---

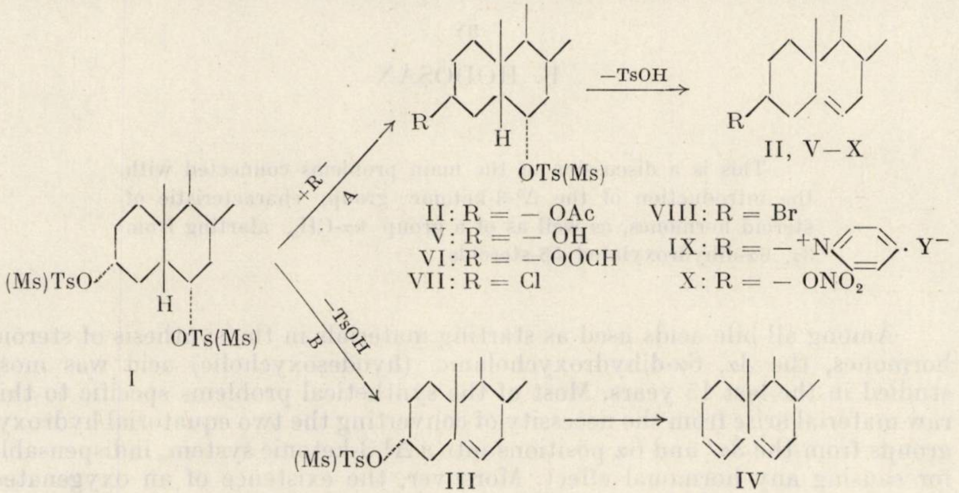
*) The author's works, quoted in the present paper, were performed in the frame of the co-operation convention between the Chemical Institute of the Academy of the R.P.R. Cluj, and the Chemical-Pharmaceutical Research Institute — Cluj.

derivatives of these, as well as the oxidation investigations, showed however a sufficient selectivity to allow the elaboration of methods for the introduction of a Δ^4-3-ketonic group. These methods can be grouped in the following two classes:

1. Conversion of the 3α, 6α-dihydroxy-5β-steroid into a 3β-substituted Δ^5-steroid, followed by the formation of a ketonic group in the 3 position (the double bond migrates into the 4 position).
2. Selective oxidation of 3α-OH to a ketone and then introduction of the double bond on account of the substituent in the 6 position.

We shall discuss the first class of conversions.

The 3α, 6α-dihydroxylated-5β-steroids react with $POCl_3$ [8], [9], [10] or $POBr_3$ [11] in various organic bases, giving in up to 50 per cent yield Δ^5-3β-halo-derivatives of type VII and VIII. More studied from the viewpoint of the mechanism and more used in syntheses are the ditosylates and dimesylates (I). These by acetolysis go into Δ^5-3β-acetoxy-derivatives (II), much easier convertible into Δ^4-3-ketones than halogen derivatives VII and VIII.



Relying on the investigations of Lardon [12] and Shoppee[13] it was admitted that the formation of compounds of type II takes place by a bimolecular nucleophilic substitution (with inversion) at C-3, followed by a unimolecular elimination at C-6 (path *A*). The reaction is always accompanied by the formation of the heteroannular diene IV.

Analyzing the causes of unsatisfactory yields in derivatives of type II, Bharucha and co-workers [14] came to the conclusion that they are due to the acid medium in which the acetolysis reactions described till then [7], [15], [16], [17], [18], had been carried out. By enhancing the rate of heterolysis of the group 6-OTs, the acidity assists in the formation of compound III, in which the group 3α-OTs is no longer equatorial as in the initial substance (I), but axial. Thus the condition of an elimination reaction of the substituent from 3 is created, leading to diene IV (path *B*). By effecting the acetolysis of type I compound in basic medium, the elimination rate of the group 6α-OTs will decrease; thus pathway *A*, which leads to the formation of compounds of type II is favoured.

These assumptions were confirmed by experiment. Indeed, by performing the acetolysis with potassium acetate in aqueous dimethylformamide and by saponifying the crude reaction product, Δ^5-3β-hydroxy-derivatives (V) were obtained in yields of about 70 per cent [14], [19], [20], [21].

In our investigations, maintaining the idea that an alkaline medium is useful, we tried first to apply this type of reaction to more complex synthetical requirements. Thus we intended to obtain formiates easier to use during subsequent transformations than acetates [22]. Experiments made on pregnan-3α, 6α-diol-20-one ditosylate and pregnan-3α, 6α, 17α-triol-20-one 3,6-ditosylate in aqueous dimethylformamide, and with potassium formiate as reagent showed that not only formiates of type VI are obtained, but also hydroxy-derivatives (V), as a result of the reaction with the water necessary to maintain the reagent in solution. The yields are lower than in acetolysis reactions described in the literature.

Following further the idea of obtaining derivatives more convenient substituted at C-3, we tried to find out how much the variation of the nucleophilicity of reagents influences the formation of 3β-substituted Δ^5-derivatives. For the above reasons, to avoid water, salts of organic bases were used, sufficiently soluble in organic anhydrous solvents; their anions form the following series in decreasing order of nucleophilicity: $J^- > Br^- > Cl^- > NO_3^-$ [23].

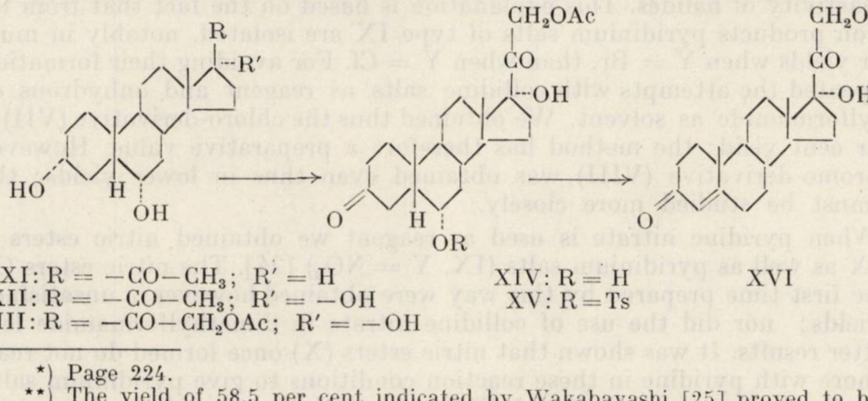
In a first series of attempts [11] we worked with pyridine salts in pyridine; along with the elimination of the group 6α-OTs, the substitution of the group 3α-OTs also took place, according to the equation: $R\text{-}OTs + C_5H_5NH^+Y^- \rightarrow$ $\rightarrow R{-}Y + C_5H_5NH^+TsO^-$. We found that the chloro-derivative (VII) can be isolated in higher yield than the bromoderivative (VIII), and that the iodo-derivative cannot be obtained in these conditions. One of the most plausible explanations of this variation in yield which is opposite to the nucleophilicity is the disappearance of halo-derivatives formed, as a result of the reaction with pyridine used as solvent, the rate of this reaction being proportional to the reactivity of halides. This explanation is based on the fact that from the reaction products pyridinium salts of type IX are isolated, notably in much higher yields when $Y = Br$, than when $Y = Cl$. For avoiding their formation, we repeated the attempts with collidine salts as reagent and anhydrous dimethylformamide as solvent. We obtained thus the chloro-derivative (VII) in 70 per cent yield; the method has therefore a preparative value. However, the bromo-derivative (VIII) was obtained even thus in lower yields; this fact must be studied more closely.

When pyridine nitrate is used as reagent we obtained nitric esters of type X as well as pyridinium salts (IX, $Y = NO_3$) [24]. The nitric esters (X) for the first time prepared by this way were obtained however in unsatisfactory yields; nor did the use of collidine nitrate in dimethylformamide lead to better results. It was shown that nitric esters (X) once formed do not react any more with pyridine in these reaction conditions to give pyridinium salts. Beside the low nucleophilicity of NO_3^-, one of the causes of the low yields might be the reaction between the nitric esters (X) and pyridine or collidine nitrate, which leads to products as yet unidentified. Considering that the nitric esters thus obtained might be of particular synthetical interest, investigations concerning the elucidation of all aspects of this reaction and the finding of conditions that would reduce to a minimum the secondary reactions, will be continued.

As we showed at the beginning, another class of reactions leading to the introduction of the Δ^4-3-ketonic group is based on the selective oxidation of 3α-OH. Certain investigations [4], [25] showed that by the Oppenauer reaction (where the determining factor is admitted to be the accessibility of hydroxyl groups [26], [27]) *), selectivity lower than 30 per cent **) can be obtained; the oxydation with cyclohexanone and Raney nickel is much more selective (65%), therefore it can be used in preparative purposes [6], [28], [29].

The oxidation with N-bromosuccinimide also results in the selective formation of 3-ketones in certain conditions with high yields (more than 70%) [31], [32], [33], [34]. The mechanism of the reaction remains incompletely explained [26]. It is supposed that the reaction proceeds, like the oxidation with chromic acid, by attack at the hydrogen atom bound to the carbinolic carbon atom [27] ***). But in this case, the oxidation of several hydroxyl groups with N-bromosuccinimide would have to take place in the same order as the oxidation with chromic acid; in fact this happens only in certain cases. For instance, the order in which the hydroxyls of the 3α-6α-dihydroxy 5β-steroids are oxidized with N-bromosuccinimide is opposite to that obtained with chromic acid.

In our works, without raising as yet the problem of the reaction mechanism, we used the method of selective oxidation with N-bromosuccinimide for the synthesis of the acetate of Reichstein's substance S (XVI) starting from pregnane-3α, 6α-diol-20-one (XI) [35]. First a hydroxyl at C-17 (XII) was introduced and then through the 21-bromoderivative, the acetoxy group at C-21 (XIII) was also introduced. By oxidation of compound XIII with N-bromosuccinimide in aqueous acetone, the diketone XIV was obtained, easily transformable into the corresponding tosylate (XV). The dehydrotosylation of latter compound lead, with satisfactory yields, to the final product XVI.



XI: R = $-CO-CH_3$; R′ = H
XII: R = $-CO-CH_3$; R′ = $-OH$
XIII: R = $-CO-CH_2OAc$; R′ = $-OH$

XIV: R = H
XV: R = Ts

XVI

---

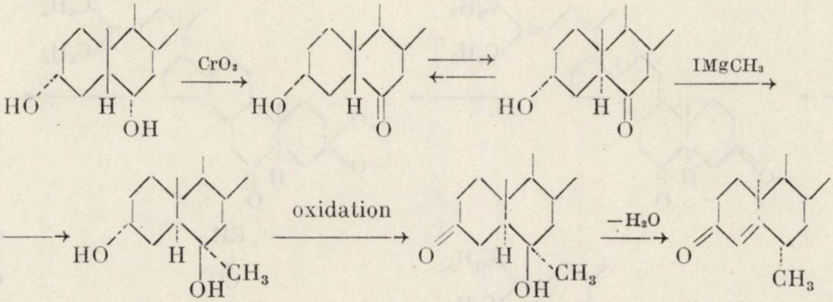
*) Page 224.

**) The yield of 58.5 per cent indicated by Wakabayashi [25] proved to be non-reproducible [6].

***) Page 218.

As it was specified, the hydroxyl from 6 allows the introduction in this position of functions able to influence positively the hormonal effect. Here we refer first to the group 6α-CH_3, which enhances considerably the activity of gestogene hormones [27] *), as well as the glucocorticoid effect of adreno-cortical hormones [27] **).

The easiest method for introducing a methyl at C-6 might be through the ketone obtained by a selective oxidation. As the investigations showed [3], this oxidation can be readily realized by the action of chromic acid because of the interaction 10β-CH_3: 6β-H, that causes a steric acceleration of the reaction at C-6 [27] ***). Therefore one can imagine the following sequence of reactions ****):



According to the rule of rear attack [27] *****), in the reaction with $IMgCH_3$, a carbinol is formed with the orientation 6β-OH [36]. Hence, in order that the subsequent introduction of the double bond should proceed in good conditions, it is necessary that the hydrogen atom at C-5 should have an α orientation; only thus the substituents undergoing elimination will be trans-diaxal. Therefore it is necessary that the 5β-6-monoketone obtained in the first stage should be allomerized, i.e. converted into a 5α-6-monoketone before being further transformed. But beside the selective oxidation that does not take place in high yield [3], the second weak point of the above scheme is just this allomerization reaction. Indeed, the transition from the form 5β-H (A/B-*cis*) to the form 5α-H (A/B-*trans*) is accompanied by the conformation change of the group 3α-OH from equatorial into axial. This fact leads to an undesirable shift of the equilibrium to the left, towards the 5-β-H form.

It is obvious that the factor opposing the allomerization described above is inexistent in the cases when C-3 is trigonal, as for instance in 3,6-diketones. Based on this, as well as on the fact that the two ketonic functions of 3,6-diketo-5α-steroids present a clear-cut reactivity difference in ketalisation reactions with ethylene-glycol [37], [38] we imagined a new path for the preparation of 6α-methyl-progesterone, that eliminates the drawbacks of the above scheme. The essential stages of this reaction sequence under way of experimental definitivation *) are given in the following scheme:

---

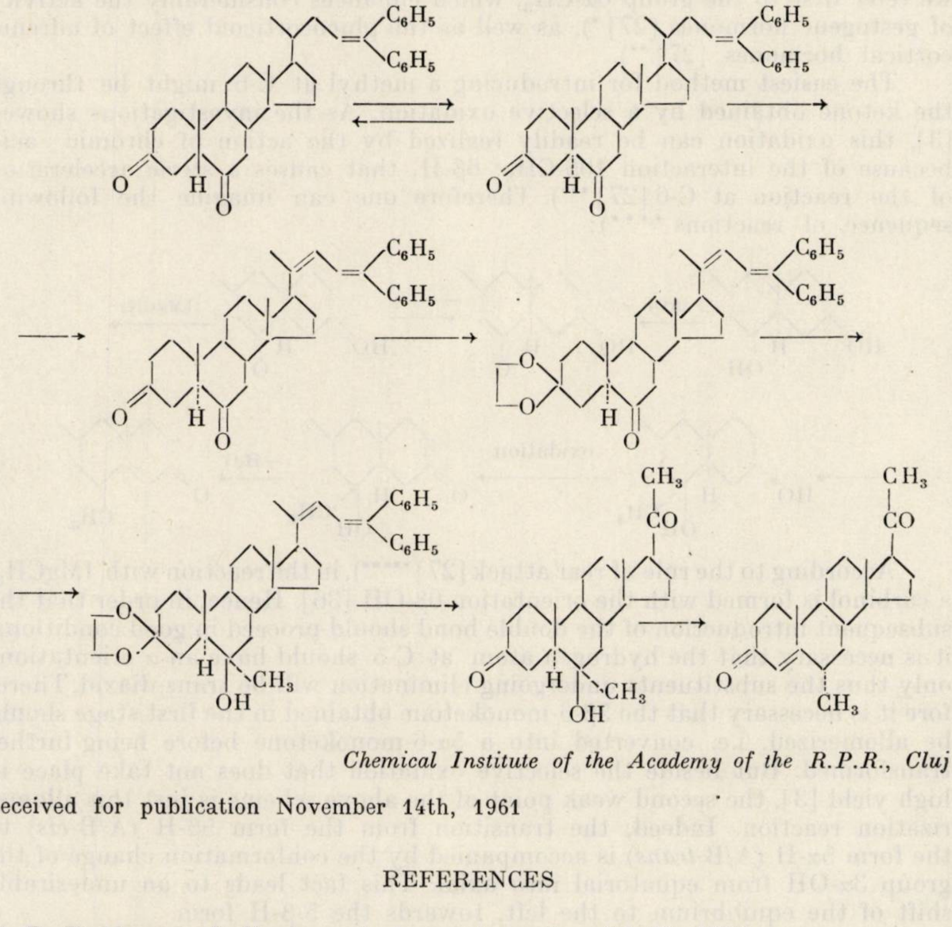
*) Page 564.

**) Page 699.

***) Page 223.

****) As we are informed, such a scheme was used by a group from VEB Jenapharm (G.D.R.) for the preparation of 6α-methyl-progesterone but the results have not yet been published.

*****) Page 14.



Chemical Institute of the Academy of the R.P.R., Cluj

Received for publication November 14th, 1961

REFERENCES

1. R. E. Marker, J. Krueger, J. Amer. chem. Soc., **62,** 79 (1940).
2. R. B. Moffett, J. E. Stafford, J. Linsk, W. M. Hoehn, J. Amer. chem. Soc., **68,** 1 857 (1946).
3. W. M. Hoehn, J. Linsk, R. B. Moffett, J. Amer. chem. Soc., **68,** 1 855 (1946).
4. T. F. Gallagher, J. R. Xenos, J. Biol. Chem., **165,** 365 (1946).
5. K. Shimizu, J. Biochem. (Japan), **40,** 75 (1953); C. A., **49,** 15 935 (1955).
6. R. Justoni, R. Pessina, Il Farmaco, **8,** 332 (1953).
7. A. Corbellini, G. Nathanson, V. Gurdjian, O. Cerri, Ricerca Sci., **24,** 2 290 (1954); C. A., **49,** 10 334 (1955).
8. K. Yamazaki, I. Ushizawa, Proc. Japan Acad., **28,** 546 (1952); C. A., **48,** 2 737 (1954).

---

*) Work in collaboration with A. Balogh, J. Jude and N. Şerban.

9. K. Yamazaki, I. Ushizawa, Proc. Japan Acad., **28**, 550 (1952); C. A., **48**, 2 737 (1954).
10. — Proc. Japan Acad., **32**, 611 (1956); C. A., **51**, 5 785 (1957).
11. F. Hodoşan, N. Şerban, A. Balogh, I. Jude, Z. Chem., **1**, 29 (1961).
12. A. Lardon, Helv. Chim. Acta, **30**, 597 (1947).
13. C. W. Shoppee, J. Chem. Soc. (London), **1948**, 1 043.
14. K. R. Bharucha, G. C. Buckley, C. K. Cross, L. J. Rubin, P. Ziegler, Canad. J. Chem., **34**, 982 (1956).
15. L. Vargha, M. Rados, Chem. & Ind., **1955**, 896.
16. L. Vargha, M. Rados, M. Kraut, Acta Chim. Hung., **8**, 303 (1955).
17. S. Bergström, K. Pääbo, Acta Chem. Scand., **9**, 699 (1955).
18. A. Corbellini, G. Nathanson, V. Gurdjian, Gazz. Chim. Ital., **86**, 35 (1956).
19. P. Ziegler, K. R. Bharucha, Chem. & Ind., **1955**, 1 351.
20. P. Ziegler, S. V. Hochner, U. S. Patent 2 781 364; C. A., **51**, 10 594 (1957).
21. K. R. Bharucha, Experientia, **14**, 5 (1958).
22. F. Hodoşan, A. Balogh, N. Şerban, (in the press).
23. J. O. Edwards, J. Amer. chem. Soc., **76**, 1 540 (1954).
24. F. Hodoşan, N. Şerban, A. Balogh, I. Jude, (in the press).
25. G. Wakabayashi, J. Japan Biol. Chem., **22**, 211 (1950); C. A., **46**, 1 010 (1952).
26. H. J. E. Loewenthal, Tetrahedron, **6**, 295 (1959).
27. L. F. Fieser, M. Fieser, *Steroids*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1959.
28. R. Justoni, R. Pessina, Il Farmaco, **9**, 359 (1954).
29. R. Justoni, Brit. Patent 750 873; C. A., **51**, 2 070 (1957).
30. K. Takeda, J. Kawanami, J. Biochem. (Japan), **40**, 477 (1953); C. A., **49**, 5 555 (1955).
31. — J. Biochem. (Japan), **41**, 303 (1954); C. A., **48**, 12 157 (1954).
32. K. Takeda, T. Kubota, J. Kawanami, J. Biochem. (Japan), **44**, 51 (1957).
33. J. Kawanami, Japan Patent 5 372; C. A., **52**, 11 978 (1958).
34. K. Takeda, T. Kubota, J. Biochem. Soc. Japan (Seikagaku), **28**, 497 (1956).
35. F. Hodoşan, O. Mantsch, M. Kircz, E. Hendler, (in the press).
36. M. Davis, G. H. R. Summers, J. Chem. Soc., **1960**, 4 707.
37. G. Rosenkranz, M. Velasco, F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc., **76**, 5 024 (1954).
38. H. Fried, G. E. Arth, L. H. Sarett, J. Amer. chem. Soc., **81**, 1 235 (1959).

КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО И ОЧЕНЬ ВЫСОКОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА, ИНДУЦИРОВАННАЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ СЖАТИЕМ

Д. А. ИСЭЧЕСКУ
член-корр. Академии РНР
и И. В. ИОНЕСКУ

Полиэтилен высокого и очень высокого молекулярного веса, в расплавленном состоянии, подвергаясь гидростатическому сжатию, приобретает индуцированную кристалличность, увеличивающую удельный вес, сжатие и модуль упругости. Эти качества обусловливают формирование предметов, обладающих высокими механическими свойствами при помощи сжатия.

Возрастающее значение высокомолекулярных продуктов, обусловленное их выдающимися качествами, а также их широкое применение, определяемое этими качествами, побудило нас исследовать эти свойства в условиях образования и переработки термопластических полимеров.

При этом очень важным фактором оказалось гидростатическое сжатие. Однако, этот фактор исследовался, главным образом, в связи с его влиянием на механические свойства, иными словами, на поведение материала в условиях использования, а не в связи с его эффектом, производимым на структуру материала.

Ввиду того, что влияние гидростатического сжатия на структуру и на поведение полиэтилена высокого и очень высокого молекулярного веса не было исследовано до сих пор, и ввиду того, что физические свойства зависят от структуры полимера, мы задались целью исследовать влияние гидростатического сжатия на структуру подобного полиэтилена, полученного при комнатной температуре и нормальном давлении, полимеризацией этилена с катализатором из амилнатрия (АН) [1]—[3].

Важнейшим последствием влияния гидростатического сжатия на структуру полиэтилена АН является появление индуцированной кристалличности.

Идея исследования кристалличности полиэтилена АН, индуцированной гидростатическим сжатием, является результатом наших наблюдений при проведении опытов в связи с изготовлением из этого полиэтилена гонков, применяемых в механических текстильных станках (гонки представляют собой детали, дающие толчок челноку станка) [4],[5].

Эти исследования указывает на то, что прочность гонка зависит от гидростатического сжатия, зависящего, в свою очередь, от термической обработки, скорости охлаждения и продолжительности работы.

1. МЕТОД И МАТЕРИАЛЫ

Опыты проводились с тремя образцами полиэтилена АН, обладающими следующими характеристиками:

Таблица 1

Характеристика	Полиэтилен АН		
	А	Б	В
Средний молекулярный вес	850.000	950.000	1.300.000
Индекс текучести кгс/см²	235	200—205	190
Сопротивление к разрыву кгс/см²	206	212	260
Удлинение при разрыве %.........	380	470	307
Эластичное удлинение %	24	25—27	29
Плотность г/см³	0,920	0,924	0,940
Летучие вещества (105°C) %......	0,12	0,115	0,10
Зола %	1,2	1,31	1,4

Таблица 2)*

Полиэтилен с мол. вес.	Сжатие, %							
	24 часа		48 часов		72 часа		96 часов	
	Ст	Сд	Ст	Сд	Ст	Сд	Ст	Сд
850.000 А	3,973	1,706	4,148	1,732	4,271	1,753	4,288	1,772
950.000 Б	1,616	1,031	1,910	1,088	2,002	1,093	2,152	1,106
1.300.000 В	1,331	0,955	1,354	1,057	1,369	1,064	1,377	1,070

*) Полученные значения представляют собой средние арифметические пяти определений.

Для прессования были использованы две цилиндрические прессформы — одна диаметром 70 мм, другая диаметром 120 мм, измеренными при 20°C с точностью до 0,01 мм.

Образцы полиэтилена преформировали при давлении 300 кгс/см² в течение 3 минут при температуре, равной 20 ± 2°C, причем использовали ту же самую прессформу, в которой происходило впоследствии формирование; диаметр (д) и толщина (т) полученных цилиндров были измерены с точностью до 0,01 мм.

Формирование производилось в следующих условиях. Для образцов, имеющих после прессования размеры ∅ 70×12 мм, прессование проводилось при температуре 200 ± 5°C, первоначальном удельном давлении 150 кгс/см^2 и 200 кгс/см^2 и времени прессования 10—11 минут, а для образцов размерами ∅ 120×26 мм при той же температуре, но при первоначальном удельном давлении 100 кгс/см^2 и времени прессования 30 минут.

Образцы диаметром 70 мм охлаждались в прессформе на воздухе до 25°C, при переменных давлении и температуре, а образцы диаметром 120 мм охлаждались в прессформе водой, при постоянном давлении (300 кгс/см^2), но при переменной температуре.

Образцы полиэтилена, преформированные в вышеуказанных условиях, подвергались гидростатическому сжатию, причем наблюдалось варьирование изменения давления во время плавления полимера в условиях постоянства температуры; затем они охлаждались, причем вновь наблюдалось изменение давления. После охлаждения образцы измеряли немедленно, определяя изменение во времени размеров *д* и *т*, иными словами, изменение размеров и общего объема как следствие увеличения кристалличности, индуцированной гидростатическим сжатием. Из полученных данных были вычислены соответствующие плотности.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИИ

Результаты измерений, проведенных во время плавления полиэтилена АН (образец Б), представлены на рис. 1.

Из рисунка следует, что во время плавления полимера, находящегося под давлением, происходит значительное возрастание объема, проявляющееся сильным ростом давления в течение 4—5 минут. По истечении этого времени давление продолжает возрастать, но с малой скоростью, достигая после 10—14 минут постоянного значения, зависящего от первоначального давления. Общий рост объема, проявляющийся общим ростом давления, зависит от первоначального удельного давления в условиях постоянства температуры. Чем больше начальное давление, тем больше рост общего давления и тем меньше промежуток времени, спустя который давление становится постоянным.

При медленном охлаждении расплава в прессформе происходит противоположный процесс. Как видно из рис. 2, давление начинает уменьшаться при понижении температуры, но с меньшей скоростью, по сравнению с ростом давления, происходящим при плавлении полимера. Так, в течение 45 минут происходит уменьшение давления на 185 кгс/см^2, со скоростью 4 кгс/см^2 в минуту в случае полимера, расплавленного при начальном давлении 200 кгс/см^2 (кривая I). По истечении этого времени, ввиду того, что давление очень сильно уменьшается, необходимо его вновь повысить, обеспечив, таким образом, получение правильных форм после охлаждения.

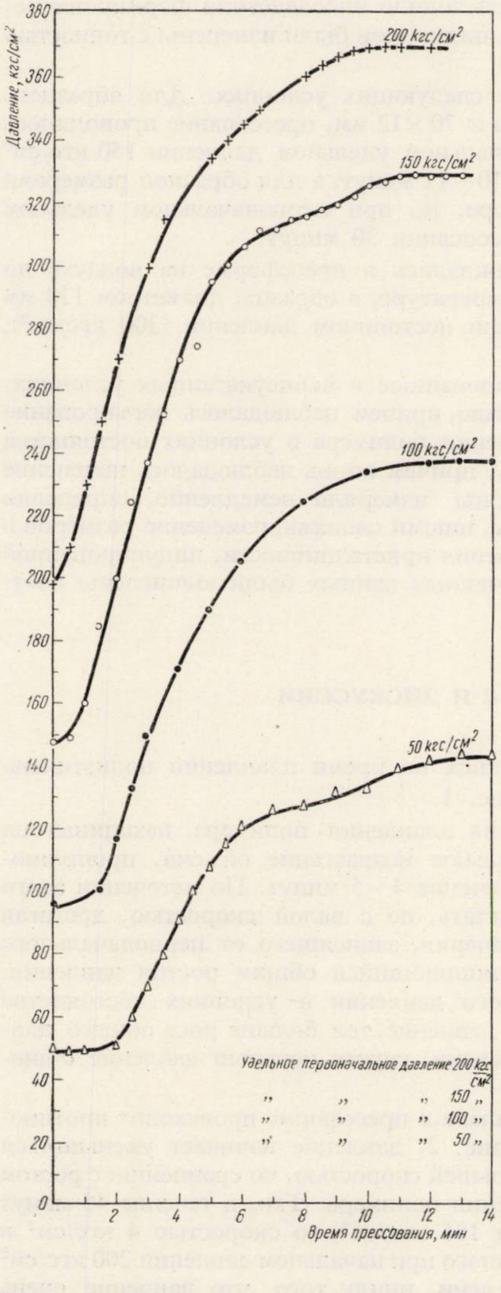


Рис. 1. — Зависимость давления от времени при плавлении полиэтилена АН. Постоянная температура 200±5°C.

В результате повышения давления до его максимального или почти максимального первичного значения процесс потери давления не прекращается, но протекает медленнее. Таким образом, в течение 210 минут, необходимых для достижения температуры 25°C, происходит уменьшение давления на 165 кгс/см² со скоростью, равной приблизительно 0,8 кгс/см² в минуту (кривая II). Эта скорость на 3,2 кгс/см² меньше, чем в первый период охлаждения. Ход кривой II более плавный и стремится к некоторому постоянному значению, равному приблизительно 135°C.

После охлаждени прессованный полиэтилен АН сжимается с изменением времени. Образцы полимера, измеренные по двум направлениям — диаметру и толщине, то есть по тем направлениям, по которым происходит сжатие — перпендикулярным к направлению силы сжатия и параллельным направлению этой силы, — уменьшают со временем свое значение. Полученные результаты представлены в таблице 2 и на рис. 3.

Легко заметить, что относительное сжатие, выраженное в процентах по направлению, параллельному направлению приложения силы сжатия (Cm), всегда больше, чем сжатие по направлению, перпендикулярному приложению этой силы ($C\partial$), причем оно уменьшается с увеличением среднего молекулярного веса полиэтилена АН приблизительно от 4—4,3% до 1—1,4%. Это доказывает, что, с точки зрения устойчивости раз-

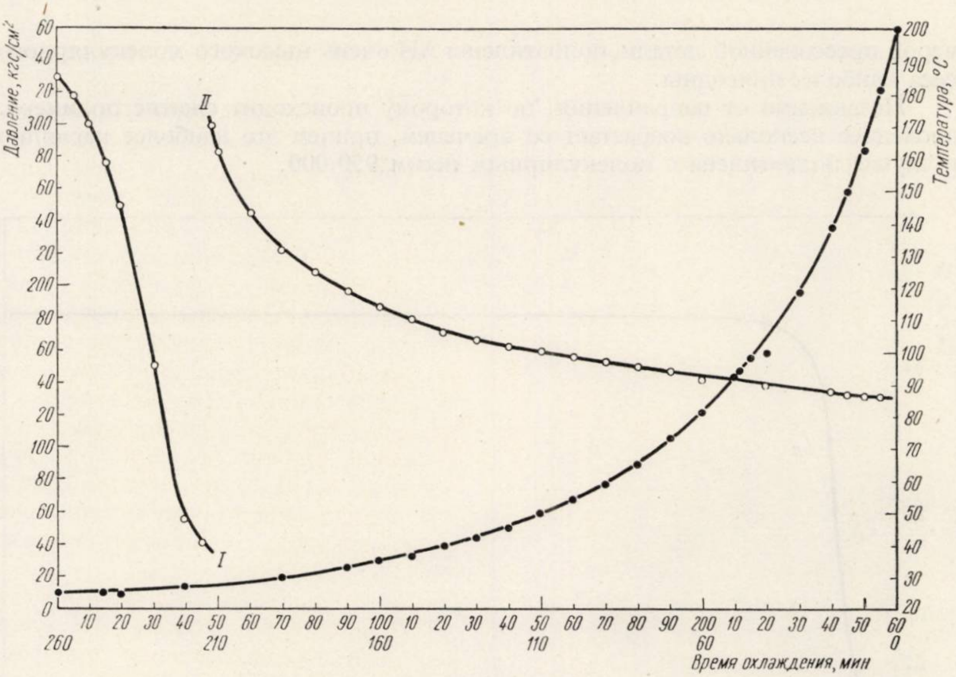


Рис. 2. — Зависимость давления от времени при медленном охлаждении полиэтилена АН под давлением в прессформе.

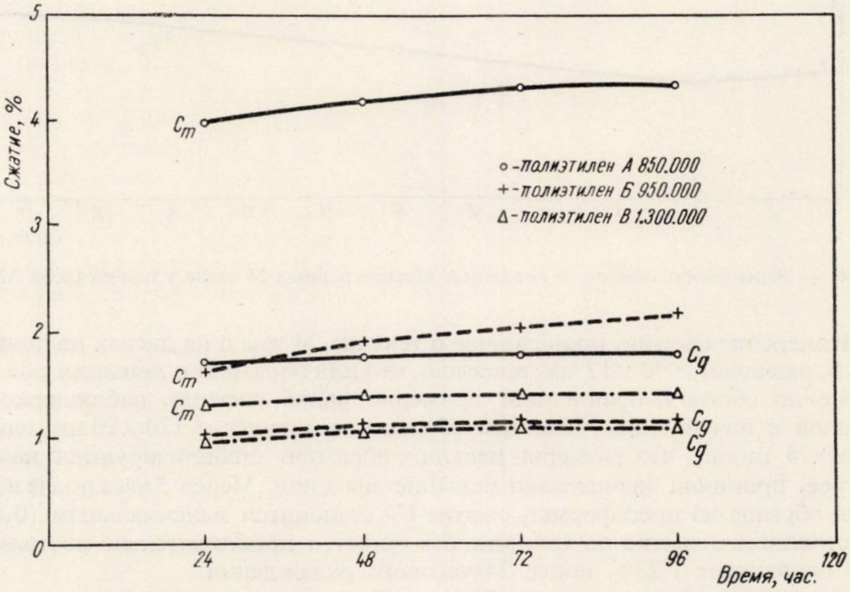


Рис. 3. — Зависимость сжатия от времени у полиэтилена АН с различными молекулярными весами.

меров прессованной детали, полиэтилены АН очень высокого молекулярного веса наиболее пригодны.

Независимо от направления, по которому происходит сжатие полимера, последнее несколько возрастает со временем, причем это наиболее наглядно в случае полиэтилена с молекулярным весом 950.000.

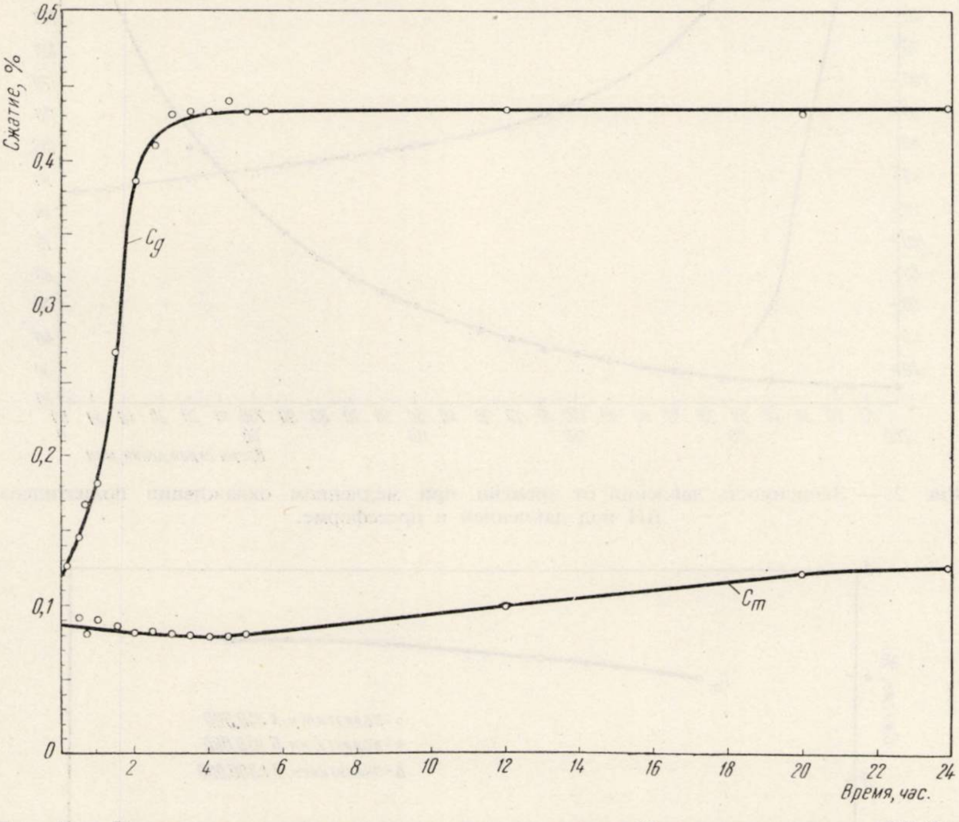


Рис. 4. — Зависимость сжатия от времени в течение первых 24 часов у полиэтилена АН (Б).

Измерение сжатия, проведенное в течение 24 часов на дисках из полиэтилена Б, размером ∅ 70 ×12 мм, показало, что для образцов с меньшим объемом сжатие по обоим направлениям примерно равно сжатию, наблюдаемому у образцов с почти вдвое большим объемом, а именно: ∅ 120 ×26 мм; однако, из рис. 4 видно, что размеры меньших образцов стабилизируются намного быстрее, принимая значительно меньшие значения. Через 3 часа после извлечения образца из прессформы, сжатие *Сд* становится максимальным (0,43%) и постоянным; сжатие по толщине *Ст* остается приблизительно постоянным и не превышает 1,23% после 24-часового охлаждения.

Значительное расширение объема, наблюдаемое при плавлении полимера под давлением, и значительное сжатие, наблюдаемое при его охлаждении под давлением, привели к заключению, что в случае полиэтилена АН происходит возрастание кристалличности полимера, индуцированной гидростатическим сжатием.

Это возрастание проявляется возрастанием удельного веса полиэтилена АН со временем.

Из диаграммы, изображенной на рис. 5, видно, что удельный вес прессованного полимера возрастает очень быстро в первые 90 минут после извлечения охлажденного образца из прессформы от 0,924 до 0,939 г/см³, то есть на 0,015 г/см³. Далее возрастание становится более медленным, достигая после 24 часов 0,946 г/см³.

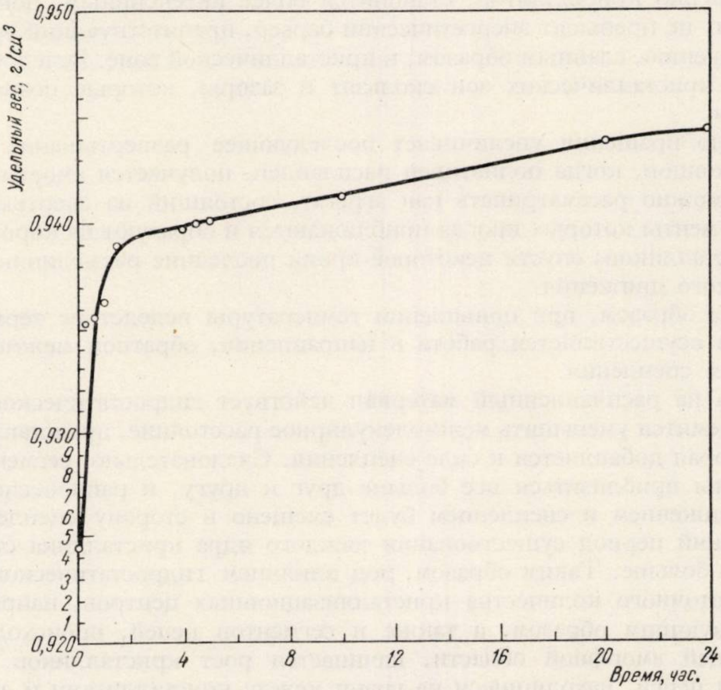


Рис. 5. — Зависимость удельного веса полиэтилена АН от времени.

Увеличение удельного веса прессованного полиэтилена в течение 24 часов на 0,022 г/см³ является доказательством роста кристалличности, тем более, что плотность преформированного в указанных выше условиях полиэтилена равна 0,837 г/см³.

Действие гидростатического сжатия и, соответственно, термической обработки и скорости охлаждения можно объяснить следующим механизмом.

Макромолекула полиэтилена, представляющая собой цепь, состоящую из нескольких малых единиц мономера, соединенных главными гибкими валентными связями, стремится, с одной стороны, кристаллизоваться под влиянием межмолекулярных сил сцепления с образованием кристаллитов, соответственно, сферулитов и, с другой стороны, свертывать или скручивать свои цепи под влиянием движения сегментов, образующих свернутые цепи, составляющие аморфные зоны.

Когда полимер нагревают при постоянном давлении, молекулярные колебания и кинетическая энергия каждого звена цепи увеличиваются. Следствием этого является увеличение межмолекулярного расстояния. По мере возрастания температуры движение каждого сегмента сферулитов, соответственно кристаллитов, становится более интенсивным, пока некоторые из них не превысят энергетический барьер, препятствующий вращательному движению, главным образом, в кристаллической зоне. Вследствие этого сегменты кристаллических зон скользят в зазоры, которые позволяют им вращаться.

Начало вращения увеличивает последующее развертывание цепей и, в конце концов, когда полиэтилен расплавлен, получается аморфная масса, которую можно рассматривать как агрегат, состоящий из свертывающихся цепей, сегменты которых иногда приближаются и образуют на короткий срок ядра кристалликов; спустя некоторое время последние разъединяются из-за термического движения.

Таким образом, при повышении температуры вследствие термического движения осуществляется работа в направлении, обратном межмолекулярным силам сцепления.

Когда на расплавленный материал действует гидростатическое сжатие, то оно стремится уменьшить межмолекулярное расстояние, представляя собой силу, которая добавляется к силе сцепления. Следовательно, сегменты будут вынуждены приблизиться все больше друг к другу, и равновесие энергий между движением и сцеплением будет смещено в сторону сцепления, при этом средний период существования каждого ядра кристаллика становится несколько больше. Таким образом, под влиянием гидростатического давления, достаточного количества кристаллизационных центров, направленных соответствующим образом, а также и сегментов цепей, происходящих из окружающей аморфной области, начинается рост кристалликов.

Части цепей, находящиеся на грани между кристаллитами и аморфным участком, приближаются друг к другу благодаря собственным межмолекулярным силам сцепления, кристаллизуясь и вызывая автокристаллизацию. Благодаря автокристаллизации внутренняя сила из аморфных зон все больше возрастает, пока она не станет достаточно значительной для того, чтобы вызвать скольжение других цепей и рост кристаллитов начинается вновь. Получается « *кристаллизация, индуцированная давлением* », значительно более глубокая, чем кристаллизация при нормальном давлении.

В этом механизме температура имеет сложный эффект на скорость и распространение кристаллизации, индуцированной давлением. Высокая температура, с одной стороны, замедляет прямолинейное расположение цепей из-за бурного термического движения, а с другой стороны, облегчает диффузию аморфных цепей за счет уменьшения вязкости. При выдерживании полиэтилена при подходящей температуре и медленно возрастающем давлении образуется продукт с оптимальной степенью кристалличности. Отсюда следует, что при этих условиях кристаллизуется максимальное количество аморфных цепей, чего не наблюдается, когда кристаллизация происходит вне действия давления.

Следует заметить, что индуцирование кристаллизации происходит в самом расплаве, без необходимости понижения температуры.

Существует зона температур, в которой происходит индуцирование кристаллизации. Однако, чем выше температура, тем больше давление, необходимое для индуцирования кристаллизации. Выше некоторого предела температур расплав не может кристаллизоваться даже при любой величине давления, так как эффекты температуры и времени не могут быть уничтожены.

Если гидростатическое сжатие достаточно велико и применяется к более холодному расплаву, то последний сжимается и кристаллизуется в большей степени, чем более теплый расплав. Отсюда следует, что, с термодинамической точки зрения, гидростатическое сжатие и температура являются двумя факторами, действующими в противоположном направлении.

Кроме гидростатического сжатия, важную роль играет скорость охлаждения. При медленном охлаждении расплава полиэтилена происходит постепенная кристаллизация. При резком охлаждении получается также твердый продукт, но с повышенным содержанием аморфных зон. Со временем аморфный продукт переходит постепенно в кристаллическое состояние. Переход из аморфной фазы в кристаллическую осуществляется непрерывно, но равновесное отношение фаз устанавливается очень медленно. Если расплав охлаждается медленно до комнатной температуры под влиянием высокого гидростатического сжатия, действующего продолжительное время, то получается материал с повышенной степенью кристалличности, вследствие чего увеличивается плотность, сжатие и модуль упругости.

Следует отметить, что повышенная плотность не является результатом раздавливания кристаллической решетки, а результатам роста степени индуцированной кристаллизации.

Образцы с большей плотностью обнаруживают более высокие максимумы в рентгенограммах; это означает, что существует большинство кристаллических областей.

Помимо этого, образцы с повышенной кристалличностью обнаруживают со временем большее сжатие. Благодаря тому, что переход из аморфной в кристаллическую фазу происходит непрерывно, до установления равновесия фаз, можно объяснить, почему и сжатие продолжается еще некоторое время, соответствующее, по-видимому, достижению соотношения между этими двумя фазами — кристаллической и аморфной.

Совместное существование сегментов с неупорядоченной аморфной структурой, у которых силы притяжения невелики и не препятствуют вращению сегментов, придавая им большую подвижность и высокую эластичность, и сегментов с микрокристаллическим, упорядоченным строением, в которых действуют большие силы кристаллической решетки, не допускающие вращения сегментов и придающие полимеру жесткость и твердость, а также существование кристалличности, индуцированной давлением, является важнейшей и наиболее ценной характеристикой для механических свойств полиэтилена АН высокого и очень высокого молекулярного веса.

Первым результатом является то, что из полиэтилена АН можно получить при помощи сжатия формы, которые могут быть эвакуированы из матриц даже при 120—130°, то есть задолго до полного охлаждения, что является резким различием, по сравнению с другими термопластическими материалами. Это позволяет получить при помощи непосредственного сжатия различные пластинки или блоки, из которых можно изготовлять самые разнообразные детали путём резания или штамповки, как например гонки, челноки и т.д., или получать их непосредственно в конечной форме.

Кристалличность полиэтилена АН, индуцированная гидростатическим сжатием, указывает на то, что между структурой продукта, полученного при помощи повышенного гидростатического сжатия и структурой продукта, полученного вспрыскиванием или экструзией при низком давлении, должно существовать большое различие, влияющее значительным образом на механическую стойкость.

Таким образом объясняется, почему гонки, полученные вспрыскиванием, обладают меньшей механической стойкостью, по сравнению с полученными непосредственным сжатием.

Механические свойства полиэтилена АН, обладающего повышенной кристалличностью, индуцированной гидростатическим сжатием, обладают совершенно иными характеристиками, чем остальные полиэтилены. Результаты, полученные в этом направлении, будут представлены в другом сообщении.

Бухарест
Центр химических исследований
Академии РНР
Лаборатория физико-химии высокомолекулярных соединений

Представлена в редакцию 23 января 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, Angew. Chemie, **68**, 438 (1956).
2. C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, N. Dumitrescu, Maria Gavăt, Revista de chimie, A.S.I.T., **5**, *6*, 395 (1957).
3. C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, Revista de chimie, A.S.I.T., **4**, *10*, 573 (1956).
4. D. A. Isăcescu, I. C. Ștefănescu, I. V. Ionescu, Șt. Niculescu, Заявка на патент № 43.723 от 28 июня 1960 г. и № 44.340 от 10 апреля 1961 г., Бухарест.
5. — *Picăre din polietilenă cu greutăți moleculare mari și foarte mari ca înlocuitoare ale picărelor din piele.* Proces tehnologic (protocol), București, 1961.

ÜBER (2-NITRO-BENZYLIDEN)-BIS-BENZAMID

VON

MARIA IONESCU, ILEANA GOIA und HORST MANTSCH

Benzonitril liefert — im Gegensatz zu Benzol und Benzolderivaten mit in *p*-Stellung negativierenden Substituenten —bei der Kondensation mit 2-Nitro-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure kein Acridonderivat, sondern (2-Nitro-benzyliden)-bis-benzamid. Dieses wird durch Sonnenlicht teilweise in (2-Nitroso-α-hydroxy-benzyliden)-bis-benzamid umgelagert.

In früheren Arbeiten wurde mitgeteilt, daß 2-Nitrobenzaldehyd oder 2,4-Dinitro-benzaldehyd mit Benzol [1], halogen-substituiertem Benzol [2] oder mit Anisol [3] unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure die entsprechenden Acridone liefert. Wir erhielten nun bei der Umsetzung von Benzonitril mit 2-Nitro-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure (2-Nitro-benzyliden)-bis-benzamid (Ia), das in saurer und in alkalischer Lösung in der Wärme zu Benzoesäure und 2-Nitro-benzaldehyd verseift wurde.

Das zum Cyan *para*-ständige Wasserstoffatom beteiligt sich also nicht an einem Ringschluß zur Bildung von Acridonen, sondern die Cyangruppe selbst tritt in Reaktion. Die äußerst geringe Reaktivität der Wasserstoffatome in einem Benzolkern mit elektronenanziehenden Substituenten zeigte sich auch, wenn das Benzonitril durch Benzoesäure ersetzt wurde. Dabei erhielten wir nur die Ausgangssubstanzen wieder. So ist auch das Mißlingen der Versuche mit Nitrobenzol [4] zu erklären.

Die Carbonylgruppe des 2-Nitro-benzaldehyds reagiert also in unserem Falle wie die des Acetaldehyds oder des Chlorals [5], welche Äthyliden- oder Trichloräthyliden-bis-benzamide liefern. Dagegen konnten Benzaldehyd, 3- Nitro- und 4-Nitrobenzaldehyd unter denselben Bedingungen mit Benzonitril nicht kondensiert werden. Neben den unveränderten Aldehyden isolierten wir nur Benzamid, als Verseifungsprodukt von Benzonitril.

Ia wurde erstmalig von E. Glaser und S. Frisch [6] aus 2-Nitro-benzaldehyd und Benzamid in salzsaurer alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erhalten. Wir fanden, daß die Reaktion nicht stattfindet wenn unter denselben Bedingungen Benzamid durch Benzonitril ersetzt wird.

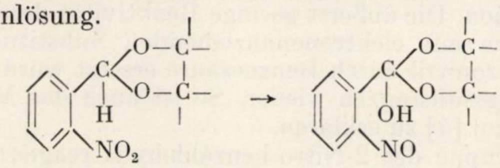
Da die Ausbeute an Ia in hohem Maße von der Temperatur und der Dauer der Reaktion abhängig ist, muß die im Versuchsteil gegebene Vorschrift genau eingehalten werden.

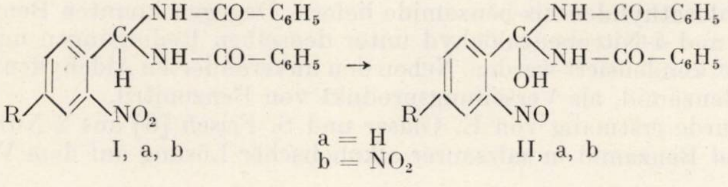
Neben Ia entstehen auch Benzamid und Benzoesäure (sowohl im Rohprodukt als auch in der Lösung festgestellt), deren Menge mit der Zeit oder mit der Temperatur ansteigt; bei 48 stündiger Einwirkung oder bei 60° bilden sie die einzigen feststellbaren Reaktionsprodukte neben unverändertem 2-Nitro-benzaldehyd. Das durch Verseifung des Benzonitrils entstandene Benzamid scheint nicht an der Bildung von Ia beteiligt zu sein, da bei kurzer Reaktionsdauer beträchtlichere Mengen Benzamid auftreten müßten, wobei wir doch gerade in diesem Falle die größte Ausbeute an Ia erhielten. Wir konnten sogar feststellen, daß Ia aus 2-Nitro-benzaldehyd und Benzamid anstatt Benzonitril, in konz. Schwefelsäure gar nicht entsteht. Da Ia in konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht in Benzamid zerfällt, vermuten wir, daß das Benzonitril mit 2-Nitro-benzaldehyd und Schwefelsäure ein Zwischenprodukt bildet, das erst in Wasser gegossen Ia ergibt. Wenn dasselbe Zwischenprodukt längere Zeit der Schwefelsäureeinwirkung ausgesetzt ist, kann es weiter verändert werden, so daß beim Verdünnen mit Wasser Benzamid entsteht.

Bemerkenswerterweise ist die Ausbeute an (2,4-Dinitro-benzyliden)-bis-benzamid (Ib) (74,76 d.Th.umkr.) unter denselben Bedingungen sowohl bei 4 als auch bei 48stündiger Reaktionsdauer die gleiche. Die zweite Nitrogruppe scheint also das erste Zwischenprodukt zu stabilisieren.

Ersetzten wir die Schwefelsäure durch 84%ige Polyphosphorsäure als Kondensationsmittel, so erhielten wir sowohl mit Benzonitril als auch mit Benzamid in der Kälte und in der Wärme ein Gemisch von Produkten, aus dem wir Ia nicht isolieren konnten, was auch darauf hinweist, daß die Schwefelsäure selbst an der Reaktion beteiligt ist.

Da Ia eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit mit den 2-Nitrobenzylidenacetalen (a) der Monosaccharide [7] hat und diese photochemisch zu den α-Hydroxy-2-nitroso-Derivaten (b) isomerisierbar sind, haben wir Ia und Ib in Pyridin, Chloroform, oder Benzollösung, infraroten, ultravioletten- und Sonnenstrahlen ausgesetzt. Wir erhielten dabei in kleinen Mengen die Photoprodukte IIa und IIb. Die besten Resultate erzielten wir mit starkem Sonnenlicht in Pyridinlösung.


a b


I, a, b

a = H
b = NO_2

II, a, b

Die Photoprodukte II unterscheiden sich eindeutig durch ihre physikalischen Daten und durch ihr chemisches Verhalten von den Ausgangsverbindungen I, gleichen ihnen aber im Molekulargewicht und in der analytischen Zusammensetzung.

Das Photoprodukt IIa gibt mit Anilin eine Azoverbindung, was die Anwesenheit einer Nitrosogruppe deutet. Die Tatsache, daß uns die Acylierung der tertiären Hydroxylgruppe nicht gelang kann auf starken intermolekularen Wasserstoffbrücken beruhen, oder auch auf sterischer Hinderung. Aus diesen Tatsachen ist also ersichtlich, daß an der photochemischen Isomerisierung von Ia die *ortho*-Nitrogruppe beteiligt ist, während die Amidgruppen dem Sonnenlicht gegenüber stabil sind. Dies zeigt sich auch daran, daß (Trichloräthyliden)-bis-benzamid in Pyridin durch Sonnenlicht nicht verändert wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Gh. Rusu ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind nach Kofler bestimmt und korrigiert. Die Photoprodukte IIa und IIb schmelzen jedoch unscharf.

(2-Nitro-benzyliden)-bis-benzamid (Ia) : 1 g 2-Nitro-benzaldehyd und 2 cm^3 Benzonitril wird portionsweise mit 5 cm^3 konz. Schwefelsäure versetzt, wobei die Innentemperatur 20° nicht erreichen soll. Man läßt im verschlossenen Kolben, 4 Std. stehen (ebenfalls unterhalb von 20°), gießt dann unter Rühren in 250 cm^2 Eiswasser und filtriert nach 2 Std. Der farblose Niederschlag wiegt 2,1 g und nach Umkristallisieren aus Eisessig 1,9 g (Ausb. 77% d. Th. umkr.); farblose Nadeln, Schmp. 260°. Der von Glaser und Frisch (6) angegebene Schmp. 217—218° ist zu niedrig, da wir deren Synthese wiederholten und ebenfalls den Schmp. 259° fanden. Ia ist völlig unlöslich in der Kälte in Äthanol, Benzol, Essigsäure und kann nur aus viel Äthanol oder Eisessig umkristallisiert werden. Leicht löslich in Pyridin.

$C_{21}H_{17}N_3O_4$ (375,2) Ber.: C 67,20 H 4,53 N 11,20
Gef.: C 67,41 H 4,70 N 11,15

(2,4-Dinitro-benzyliden)-bis-benzamid (Ib) : 1 g 2,4-Dinitro-benzaldehyd und 2 cm^3 Benzonitril werden langsam mit 5 cm^3 konz. Schwefelsäure versetzt, wobei die Temperatur 20° nicht überschreiten soll. Man läßt 4 Std. bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann unter Rühren in Eiswasser. Kleine farblose Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 235°. Ausb. 74,76% d. Th. (ähnlich wie bei der in (8) beschriebenen Verbindung).

$C_{21}H_{16}N_4O_6$ (420,4) Ber.: C 60,01 H 3,83 N 13,33
Gef.: C 59,80 H 4,01 N 13,50

(2-Nitroso-α-hydroxy-benzyliden)-bis-benzamid(IIa) : 2 g Ia werden in Pyridin dem Sonnenlicht ausgesetzt, bis die Lösung eine bräunlichrote Tönung angenommen hat. Man gießt in 10%ige Schwefelsäure, filtriert, wäscht mit 10%iger Schwefelsäure und abschließend gut mit Wasser. Die an der Luft getrocknete Masse wird mehrmals in der Kälte mit Äther digeriert. Die vereinigten Ätherlösungen hinterlassen nach dem Verdampfen des Äthers eine dunkelgelbe Substanz. Diese wird in Benzol aufgenommen und mit viel Petroläther

daraus gefällt. Letzteres wird etliche Mal wiederholt. Hellgelbes Pulver, Schmp. 92—93° (nach vorhergehendem Erweichen).

$C_{21}H_{17}N_3O_4$ (375,2) Ber.: C 67,20 H 4,53 N 11,20
Gef.: C 67,01 H 4,78 N 11,32

Mol.-Gew. 352,2 (nach Rast in Campher).

IIa ist äußerst leicht löslich in Äthanol, Benzol, Äther, Chloroform in der Kälte, im Gegensatz zu dem Ausgangsprodukt Ia, das völlig unlöslich ist. IIa ist auch in verd. Alkalien löslich (Hydroxylgruppe); eine Acylierung gelang aber weder mit Acetyl- noch mit Benzoylchlorid weder in Pyridin noch nach Schotten-Baumann.

Azoderivat von IIa: 1,1 g IIa werden mit 2 cm³ Anilin in 6 cm³ Eisessig versetzt und 6 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Man gibt dann in der Wärme Wasser zu, bis eine Trübung eintritt und läßt abkühlen. Es scheidet sich eine harzige Kruste ab, die, mit Wasser gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet, eine rötlichbraune Masse bildet. Diese wird in Benzol aufgenommen; mit viel Petroläther fällt eine amorphe rötlichbraune Substanz aus. Schmp. 94° (unscharf mit vorhergehendem Erweichen).

$C_{27}H_{22}N_4O_3$ (450,5) Ber.: C 71,98 H 4,92 N 12,44
Gef.: C 71,82 H 5,11 N 12,32

(2-Nitroso-4-nitro-α-hydroxy-benzyliden)-bis-benzamid (IIb) wird analog wie IIa dargestellt. Das chemische Verhalten steht mit der gegebenen Strukturformel gut im Einklang. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich auch in verd. Alkalien. Senfgelbes Pulver; schmilzt unscharf zwischen 105—110°.

$C_{21}H_{16}N_4O_6$ (420,4) Ber.: C 60,01 H 3,85 N 13,33
Gef.: C 59,75 H 4,08 N 13,48

Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
Organisch-Chemisches Institut, Cluj

Eingegangen am 18. September, 1961.

LITERATUR

1. I. Tănăsescu, E. Ramonţianu, Bull. Soc. chim. France, **1,** 547 (1934).
2. I. Tănăsescu, M. Macarovici, Bull. Soc. chim. France, **4,** 240 (1937); I. Tănăsescu, Z. Frenkel, Studii Cercet. Chimie, Acad. R.P.R., **4,** 227 (1956).
3. I. Tănăsescu, L. Almasi, A. Hantz, Studii Cercet. Chimie, Acad. R.P.R., Cluj, **11,** 105 (1960).
4. I. Tănăsescu, Bull. Soc. chim. France, **51,** 381 (1933).
5. E. Hepp, G. Spiess, Ber., **9,** 1428 (1876).
6. E. Glaser, S. Frisch, Chem. Zbl., *1928*, I, 2094.
7. I. Tănăsescu, M. Ionescu, Bull. Soc. chim. France, **3,** 1511 (1936); **7,** 77, (1940).
8. I. Tănăsescu, L. Almasi, A. Hantz, Studii Cercet. Chimie, Acad. R.P.P., Cluj, **11,** 115 (1960).

THE CHEMICAL VARIABILITY OF THE AGRONOMIC CROPS AND THE IMPROVEMENT OF THEIR QUALITY

BY

MIRCEA IONESCU

In this work it is shown that the maize varieties and hybrids are provided with a chemical character depending on their intrinsic nature, on their morphological structure, as well as on the altering influence of environmental conditions.

The chemical variability, the morphological structure and the medium conditions stand in a well known connexion which allow us to establish the quality of the crops.

The determination of the chemical variability of the crops under the modificatory action of the environment (soil and climate conditions or different treatments) are a method for the improvement of the crops.

Since 1934 we have undertaken systematic research on the variability of the chemical characters of maize. The results of our experiments have been inserted in several articles [1], [2], [3] and may be briefly synthesized in the following.

The different local maize varieties, as well as different foreign double hybrids cultivated under different soil and climate conditions, show a decided and peculiar variability of all their chemical components. There is an indirect ratio between the protein and starch content, this fact allowing us to classify them in starchy, proteinic and intermediate varieties. The main bulk of the kernels is built by starch in the case of the local strains, as well as in the case of their double hybrids, its amount increasing in proportion to the kernel volume. The chemical variability is very evident not only among the strains, but even among the representatives of the same strain; this fact shows that the amount of the different chemical components of the kernel depends not only on the nature of the variety, but on the modifications due to the environmental conditions as well, the climate and soil texture being different in every region. But this influence of the medium is limited and it depends on the variety as the amount of protein starch and fat does not vary freely. It is confined to certain limits which are different and characteristic with every variety. Indeed, the highest and the lowest protein or fat content of the *Horse Dent* or *Romînesc* maizes are always inferior to the corresponding contents of the *Portocaliu* or *Cincantin* maizes; with starch, the inverse phenomenon occurs. The limits of variation for every chemical component show regular fluctuations: the smaller the kernel, the higher the protein content and the lower the starch content. The values expressing the limits of variation of every component point out the extent to which each variety may be influenced by the environment. But these limit values are not the only characteristics of the varieties: the mean content of each chemical component is above all a biochemical characteristic of every strain; indeed, on the one hand the mean protein, fat and starch content is different with every strain, and on the other hand the mean protein content increases while the starch one lowers, and the kernel is smaller and the average growing period is shorter. The chemical character and morphological structure of every variety find themselves therefore in tight connexion, they influence each other and appear as a result of the soil and climate conditions.

The different varieties are therefore not only morphological units, but chemical ones as well. We may thus draw the conclusion that between the

Table 1

Weight per hectoliter, weight per 1 000 kernels, vegetation period maximum, average and minimum useful principles content of the Rumanian maize strains

Strain	Weight per 1 000 kernels	Weight per hectoliter,	Vegetation period	Useful principles (per 100 g dry material)								
				Protein			Starch			Fat		
				Max.	Average	Min.	Max.	Average	Min.	Max.	Average	Min.
Dinte de cal	318	72.3	148	13.92	11.25	8.00	76.67	71.52	68.50	7.27	4.79	3.46
Romînesc	300	74.4	140	13.65	11.28	8.18	75.31	71.89	67.64	7.21	4.94	3.88
Hanganesc	230	77.3	118	13.57	11.42	9.38	75.18	71.29	65.29	7.23	5.32	4.58
Moldovenesc	219	79.0	—	13.73	12.08	9.60	74.36	70.82	66.75	6.43	5.00	4.32
Portocaliu	170	80.0	131	14.92	12.72	9.38	74.29	69.23	62.71	7.97	5.23	4.28
Cincantin	108	81.2	123	15.23	13.00	10.22	73.21	67.87	61.00	7.77	5.25	4.45
				15.23		8.00	76.67		61.00	7.97		3.46

chemical variability, morphological structure and medium there are well established relations that have not been much studied up to now.

The different varieties have a series of characters depending not only on the medium, but on their own nature, as it results from the above facts, i.e. that the modificatory influence of the environment is limited and different from variety to variety and in the same soil and climate conditions the chemical character of several varieties is different.

The above inserted conclusions are drawn from Table 1. The same results were found in the case of several double hybrids too. This fact points out an analogy between the hybrids and the studied strains. In the same soil and climate conditions, the differences between the limit contents of every chemical component are larger in the case of the double hybrids than in the case of the local varieties [2], [4], [5], [6], [7]. These facts lead to the conclusion that the double hybrids are easier adaptable than the local varieties to the environment.

Table 2

The average protein content and the limits of variation of this content, concerning 9 double hybrids, each of them being cultivated in 6 regions

Hybrid	Protein content (per 100 g dry material)		
	Maximum	Average	Minimum
Minhibrid 612	13.10	11.23	8.73
Insubria 295	12.80	11.29	9.17
Minhibrid 611	13.40	11.40	8.88
Insubria 295 A	13.14	11.47	9.42
A.E.S. 204	13.33	11.51	8.96
K A 4	12.73	11.90	10.98
Embro 21	13.45	12.43	9.92
Maliani	13.71	12.76	10.74
Embro 23	14.18	12.88	11.58

Recent research*) concerning a large number of double hybrids cultivated in different soil and climate conditions support our previous conclusions and show that the same double hybrid manifests a pronounced chemical variability when it is cultivated in different soil and climate conditions (Table 2); that the chemical character of the different double hybrids cultivated in the same soil and climate conditions is different (Table 3); therefore, the chemical variability depends on the modificatory action of the environment and on the individual character of the hybrid.

These later conclusions are drawn from the following facts:

1. The average protein content of the double hybrids cultivated in different regions is obviously in proportion to the limit protein contents, as it may be seen in Table 2.

We consider on this account this mean protein content as the expression of the intrinsic proteinic character of such double hybrids.

---

*) Mircea Ionescu et al., *Variabilitatea caracterelor chimice ale unor hibrizi dubli de porumb sub influenţa modificatoare a mediului* (Manuscript).

2. The same connexion occurs in the case of the values expressing the mean protein contents of all the double hybrids cultivated in identical soil and climate conditions on the one hand, and the limit values of the same components on the other hand (Table 3). On this account, the mean protein contents of the double hybrids is a value which varies with the region, thus showing the modification of this contents under the influence of the soil and climate conditions; this average contents indicate thus the most adequate regions where these hybrids must be cultivated in order to obtain crops with a higher protein or starch yield *). The difference between the variation limits of the protein contents of all the double hybrids cultivated in the same region stands in proportion to the average protein contents and to the limit protein contents as well (Table 3). These facts show that the proteinic variation of the double hybrids (as well as that of the pure lines) is not the same in the different pedoclimatic conditions. The weaker this variation, the more propitious is the region for the obtention of crops with a high protein yield and the less propitious is it for the obtention of starchy crops.

Table 3

The average protein content, the limits of variation and the amplitude of 9 double hybrids cultivated in 6 different pedoclimatic regions

Pedoclimatic region	Protein content (per 100 g dry material)			
	Maximum	Average	Minimum	Amplitude of variability
Turda	11.58	10.15	8.73	2.85
Săftica	13.05	11.58	10.07	2.98
Ceala	13.07	11.81	10.72	2.35
Fundulea	12.66	11.84	11.03	1.63
Simnic	13.71	12.98	12.15	1.56
Podul Iloaii	14.19	13.58	12.32	1.37

By relating the protein contents of the different maize double hybrids to their intrinsic proteinic character as well as to the proteinic character acquired under the influence of the climate and soil conditions (the region of culture) as it may be seen in Table 4, the following conclusions may be drawn:

a) The protein contents of the different double hybrids cultivated in different regions increases with the increase of their intrinsic proteinic character.

b) The limits of variation of the protein contents concerning the different double hybrids cultivated in the same region, i.e. their amplitude, stand in indirect ratio to the proteinic character resulted under the influence of the medium. On this account, these later regions are propitious for obtaining proteinic crops from any double hybrid.

c) In the different regions, the protein contents of every double hybrid increases proportionally to the increase of the proteinic character due to the environment.

---

*) These are the draughtiest regions. See [2], page 99 and 7.

Table 4

The protein content of 9 double hybrids reported to their intrinsic proteinic character and to the proteinic character due to the soil and climate conditions

The intrinsic proteinic character of the double hybrids The proteinic character due to the region		Minhibrid 612	Insubria 295	Minhibrid 611	Insubria 295 A	AES 204	KA 4	Embro 21	Maliani	Embro 23	Proteinic amplitude of different double hybrid cultivated in the same region
		11.23	11.29	11.40	11.47	11.51	11.90	12.43	12.76	12.88	
Turda	10.15	8.73	9.17	8.88	9.42	8.96	10.98	9.92	10.75	11.58	2.85
Săftica	11.56	11.53	11.84	11.45	11.21	10.07	12.35	12.77	13.05	12.09	2.98
Ceala	11.81	11.00	10.80	11.56	10.72	11.88	11.00	12.73	12.91	13.07	2.35
Fundulea	11.84	11.64	11.03	11.22	11.24	11.85	12.44	12.35	12.51	12.66	1.63
Simnic	12.98	13.10	12.15	12.91	13.14	12.97	12.74	13.37	13.71	13.68	1.56
Podul Iloaii	13.58	12.32	12.80	13.40	13.12	13.33	12.90	13.45	13.62	14.19	1.37
Proteinic amplitude of every double hybrid in different regions		4.37	3.63	4.52	3.72	4.37	1.92	3.53	2.96	2.61	

d) The limits of variation of the protein contents of the different double hybrids cultivated in several regions are generally nearer as the intrinsic proteinic character is higher.

These relations allow us to establish the most proteinic kinds and the starchy ones, as well as the most adequate regions for their culture. Indeed, if we draw a diagonal in Table 4 from the upper right angle to the lower left one, we may easily see that the varieties and the regions where we may obtain the most proteinic sorts are the ones situated under the diagonal and the starchy ones above the diagonal.

Generally, the data inserted in Table 4 show that we may obtain sorts with higher protein contents (and lower starch contents) either in the wet regions, if the specific proteinic character is stronger, or in more draughty regions if the specific proteinic character is less strong.

The establishment of the chemical variability of the different varieties represents, as we may easily see, a chemical method for improving crops, a very important method from the practical point of view. The improvement of the crops and the creation of new sortiments has not been studied till now; it consists of:

a. The rise of the dietary principles contents, and especially of the protein contents.

b. The modification of the correlation between the dietary principles with the intent to obtain new sortiments (proteinic, starchy, fatty or vitaminic).

c. The modification of the chemical constitution of some useful dietary principles, as for example the modification of the chemical structure of the proteins (which are sometimes missing certain amino-acids) with the purpose of increasing their nutritional value.

All these modifications, leading to the improvement of the quality of the crops and to the creation of different sorts is due to the chemical variability, caused either by the action of different climates and soil texture or by the action of some chemical treatments, under the influence of composts, hormones and phytohormones. These actions lead to the modifications of the metabolism causing the crops to be larger or altering their chemical composition and their nutritional value; indeed, our recent investigations showed that the vine for example, under the influence of a heteroauxin treatment rise their sugar and vitamin C content [8].

The quality of the crops is then due to the chemical variability caused by the different environmental conditions and by certain treatments which give birth not only to richer crops, but also modify their chemical composition.

All these facts show that for the improvement of the crops and obtaining of different kinds of agronomic products, it is necessary above all to settle the chemical variability of the plants and then to find out the most adequate treatments which should lead to better crops.

Institute of Agronomy
Bucharest

Received for publication November 1, 1961

REFERENCES

1. Mircea Ionescu et al., *Contribuţiuni la studiul chimic al porumburilor romîneşti*, Analele I.C.A.R., 1935–1942.
2. Mircea Ionescu, *Caracterele biochimice ale speciei Zea mais*. Probleme actuale de biologie şi ştiinţe agricole, Acad. R.P.R., 1960, p. 95–102.
3. — *Porumbul. Studiu monografic*, Ed. Acad. R.P.R., 1957, p. 151.
4. Mircea Ionescu et al., *Caracterele biochimice ale hibrizilor dubli de porumb cultivaţi la Fundulea în 1957*, Probl. agricole, *6*, 13–22 (1959).
5. N. Săulescu, Mircea Ionescu, *Cercetări asupra productivităţii, maturităţii şi calităţii porumbului dublu hibrid*. Probl. agricole, 7, 20–31 (1959).
6. — *Noi cercetări asupra productivităţii, maturităţii şi calităţii porumbului dublu hibrid*. Probl. agricole, *11*, 22–32 (1960).
7. Mircea Ionescu et al., *Caracterele fizice şi chimice ale porumbului dublu hibrid cultivat la Fundulea în anii 1957–59*. Lucr. ştiinţifice ale Inst. agr. N. Bălcescu, 1960, p. 129–135.
8. — *Acţiunea stimulatorie a heteroauxinei asupra seminţelor, răsadurilor şi butaşilor la flori, legume şi viţa de vie*. Lucr. ştiinţifice ale Inst. agr. N. Bălcescu, 1960 p. 111–120.

COMPORTEMENT DES RÉSINES CATIONIQUES SULFONÉES DANS LES PROCESSUS DE DÉCATIONISATION DU LAIT ET DU MOÛT DE RAISINS

PAR

TUDOR D. IONESCU

Les processus d'échange ionique qui ont lieu entre les cations d'échange des résines cationiques sulfonées (sous la forme KR ou NaR) et les cations du lait et du moût de raisins, sont dominés par la réaction d'échange $K \rightleftarrows Na$. Les vitesses des réactions d'échange $_2Na^+ \rightleftarrows Mg^{2+}$, $_2Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$ et $_3Na^+ \rightleftarrows Fe^{3+}$ dépendent en bonne partie du degré de réticulation ou de la « porosité » de la résine. Les résines polystyréno-sulfoniques, réticulées par 1—4% de divinylbenzène, permettent également l'élimination simultanée d'une large gamme de substances colorantes et odorantes contenues dans le moût de raisins et dans les vins d'hybrides.

L'utilisation des résines échangeuses de cations pour la décationisation des produits alimentaires liquides, dans le but d'une stabilisation microbiologique, ou pour l'amélioration de leur qualité, présente une série de particularités (par comparaison avec les processus d'échange ionique réalisés dans les solutions d'électrolytes) dont l'interprétation théorique et la solution technologique n'ont pas encore été précisées.

Nous allons présenter quelques-unes des particularités ayant apparu dans les processus de décationisation partielle du lait et du moût de raisins.

Pour l'élimination partielle du calcium du lait de vache, afin d'obtenir un produit d'une composition approchant de celle du lait humain, c'est-à-dire ayant env. 0,050% de Ca, 0,080% de K et 0,30% de Na [1], [2], nous avons essayé des résines cationiques sulfonées, ayant une capacité d'échange convenable, soit sous la forme KR, soit sous la forme NaR, ou sous la forme mixte KR+NaR.

On sait que, en général, dans le processus d'échange cationique $_2K^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$, respectivement $_2Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$, réalisé en milieu neutre, n'interviennent pas des modifications du pH de l'effluent.

Dans de nombreux cas de décationisation du lait, nous avons pourtant constaté une diminution du pH des premières fractions d'effluent.

Eliminant toute influence étrangère qui aurait pu agir sur la diminution du pH de l'effluent, nous avons supposé, pour élucider ce fait insolite, que ce phénomène avait lieu aux frais de la réaction entre les cations alcalins de la résine et les ions H^+ provenant de la dissociation (bien que très réduite) de l'eau. Dans ce cas, il se produirait un passage partiel de la résine cationique, de la forme KR à la forme HR, conformément à l'équation

$$K^+R^- + H^+OH^- \rightarrow H^+R^- + K^+OH^-.$$

La résine intervient ainsi dans le processus d'échange cationique sous la forme mixte KR+HR; la portion de résine HR provoque une diffusion équivalente d'ions H^+ dans la phase liquide, ce qui diminue la valeur du pH des premières fractions d'effluent.

Pour expliquer ce phénomène, conformément à l'hypothèse énoncée, nous n'allons considérer — pour simplifier — que l'échange entre les ions de la résine KR+HR et les ions Na^+ du lait.

Dans ce cas, le processus d'échange cationique se déroule d'après le schéma

$$KR + NaCl \rightarrow NaR + KCl,$$
$$HR + NaCl \rightarrow NaR + HCl.$$

L'échange cationique en présence des deux acides: HR faiblement dissocié et HCl fortement dissocié, se déroule conformément à la loi d'Henry, qui régit la répartition d'un cation entre ces deux acides conformément à leurs constantes de dissociation K_1, respectivement K_2.

Considérant les réactions de dissociation de ces deux acides

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

d'où

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[Cl^-]}{[HCl]}$$

et

$$HR \rightleftarrows H^+ + R^-$$

d'où

$$K_2 = \frac{[H^+]\cdot[R^-]}{[HR]},$$

on déduit, pour le coefficient d'échange a, la relation:

$$a = 1 - \frac{K_2}{K_1}\left(\frac{S_1 + S_2}{S_1}\right)C, \quad [3]$$

en fonction des solubilités S_1 respectivement S_2 de la résine HR, respectivement KR. Il résulte de cette relation que pendant le déroulement de la réaction d'échange cationique, en présence de la résine HR, l'acidité de la résine augmente continuellement car sa constante de dissociation K_2 croît constamment, étant multipliée par la valeur de la fraction $\frac{S_1 + S_2}{S_1}$ qui dépasse l'unité. Dans le cas examiné ci-dessus il s'ensuit donc que la fraction de résine HR diffuse une importante quantité d'ions H^+, qui détermine la diminution du pH des premières fractions d'effluent.

Pour la décationisation partielle du lait de vache, dans le but d'obtenir un effluent d'une composition voisine de celle du lait humain, nous avons traité un échantillon de lait écrémé par la résine cationique sulfonée Allassion-CS, sous la forme NaR, introduite dans une colonne de verre d'un diamètre de 2 cm, et nous avons examiné le processus d'échange ionique par la détermination de la teneur en sodium, potassium, et calcium des fractions successives d'effluent, de 50 ml chacune.

Le dosage du calcium a été fait complexométriquement et celui du sodium et du potassium à l'aide d'un photomètre à flamme.

Les résultats des déterminations sont représentés dans le diagramme de la figure 1.

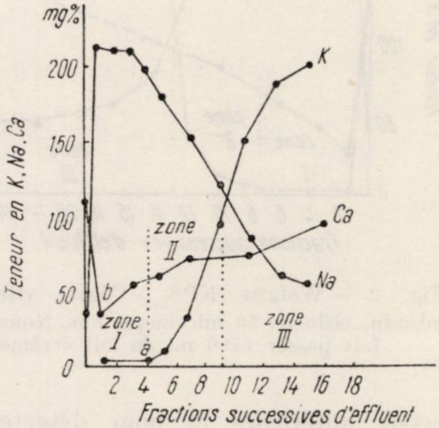


Fig. 1. — Allassion-CS, (NaR), vitesse 10 ml/min, effluent 50 ml chaque fois. Nous avons fait passer 800 ml de lait écrémé.

Il résulte, de l'examen de la variation de la composition des fractions d'effluent, que les quatre premières fractions sont presque dépourvues de potassium ; les cations respectifs ont été retenus par la résine sous la forme NaR en échange des cations Na^+ diffusés dans l'effluent. Au commencement du processus d'échange la résine manifeste, pendant un court intervalle de temps (zone I), une puissante sélectivité à l'égard des cations K^+, jusqu'au point *a*, quand la résine peut être considérée comme pratiquement saturée de potassium. La saturation de la résine par des ions Ca^{2+} a lieu plus rapidement (point *b*). Après cet intervalle de temps, le processus d'échange cationique se déroule en sens inverse, mais plus lentement : les cations K^+ et Ca^{2+}, retenus antérieurement par la résine, sont diffusés dans l'effluent en échange des cations Na^+ et éventuellement d'autres cations, non identifiés, contenus dans la phase liquide. L'intervalle efficient pour retenir le potassium et le calcium du lait n'est donc que celui délimité par la zone I du diagramme, quand la résine intervient dans le processus d'échange sous la forme prépondérante NaR.

Pour augmenter la zone favorable à la rétention des cations alcalins et alcalino-terreux du lait, nous avons essayé une série de résines cationiques sulfonées ayant des capacités d'échange plus grandes.

L'essai de la résine Wofatit KPS_{200} a permis de tracer le diagramme de la figure 2 dont la zone I efficiente pour retenir le potassium et le calcium est deux fois plus grande.

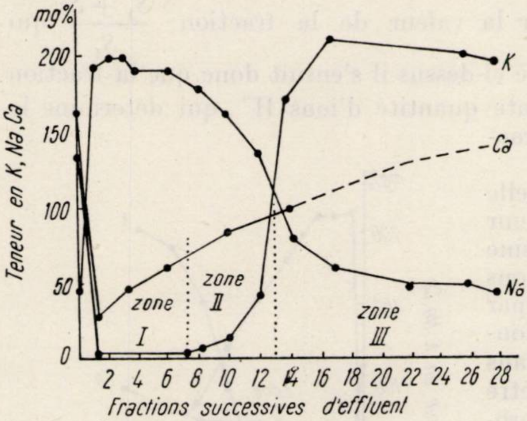


Fig. 2. — Wofatit KPS_{200} (NaR), vitesse 10 ml/min, effluent 50 ml chaque fois. Nous avons fait passer 1400 ml de lait écrémé.

La valeur du rapport $\frac{Ca}{K + Na}$ n'étant pas satisfaisante, nous avons continué à essayer la même résine cationique mais sous la forme mixte KR + NaR (le rapport K/Na = 2/1)

Dans ce cas on recommande une légère acidulation préalable du lait par l'acide citrique [4] ou par l'acide chlorhydrique [5] afin d'augmenter le degré d'ionisation de l'effluent.

Pour pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus lors des essais antérieurs et pour détecter la diminution du pH des premières fractions d'effluent — par suite du passage partiel de la résine sous la forme HR — nous avons fait des essais avec des échantillons de lait qui n'avait pas été préalablement acidulé.

Les résultats des déterminations du calcium, du sodium et du potassium, dans les fractions successives d'effluent, ont été inscrits dans le diagramme de la figure 3, dont on déduit que l'échange cationique mixte $K^+ + Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$ se déroule presque uniformément. Après les 3—4 premières fractions d'effluent, la teneur des fractions suivantes en ions Na^+ et K^+ se maintient presque constante et égale au contenu de ces cations dans l'affluent; la teneur en cations Ca^{2+} se maintient presque constamment à 18 — 22% en dessous de la teneur en calcium de l'affluent.

Nous avons pu obtenir ainsi un effluent dont la composition se rapproche de celle du lait humain.

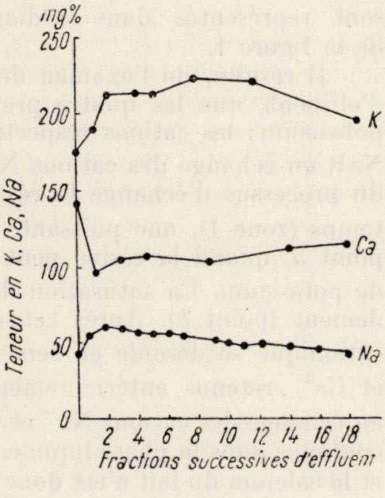


Fig. 3. — Wofatit KPS_{200}, NaR + KR, vitesse 10 ml/min.

En examinant le comportement des résines cationiques sulfonées on constate que les plus indiquées, pour la réduction partielle de la teneur en calcium, sont les résines de polystyrène sulfonées et réticulées par 4 — 8% de divinylbenzène; celles d'un degré de réticulation inférieur provoquent un déséquilibre du contenu protéique, et celles d'un degré de réticulation plus grand ne permettent pas d'obtenir un rapport convenable entre le calcium, le sodium et le potassium, dans la composition du lait traité.

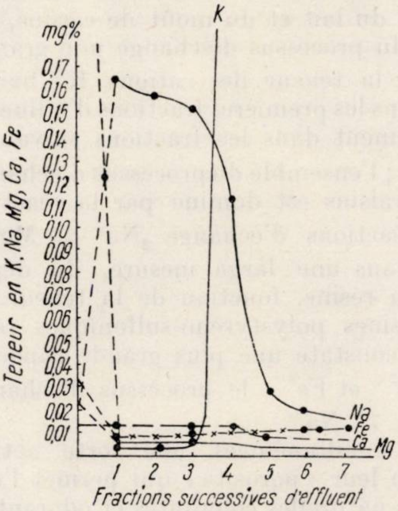


Fig. 4. — Dowex 50-X10, (NaR), vitesse 10 ml/min.

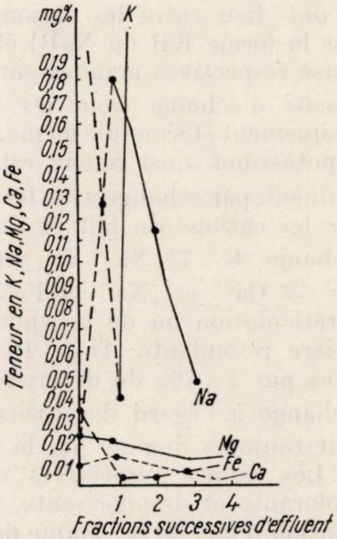


Fig. 5. — Zeo-Karb 215, (NaR), vitesse 10 ml/min.

La stabilisation, au point de vue micro-biologique, des vins et des sucs de fruits peut être obtenue par l'élimination — en proportions adéquates — des cations qui favorisent le développement des ferments, plus particulièrement des cations Mg^{2+}, Ca^{2+} et Fe^{3+} [6].

Pour stabiliser le moût de raisins, par l'élimination des cations respectifs, nous avons fait des essais avec les résines cationiques sulfonées suivantes: Amberlite IR-120, Zeo-Karb 215, Zeo-Karb 225, Wofatit KPS_{200}, Dowex 50-X10 et Dowex 50-X4, sous la forme NaR et sous la forme HR.

Les résines polystyréno-sulfoniques réticulées par 4—8% divinyl-benzène qui agissent, sous la forme NaR, conformément au diagramme de la figure 4, se comportent de la même manière que sous la forme NaR dans le processus de décationisation partielle du lait.

Les résines phénoliques sulfonées, par exemple la résine Zeo-Karb 215, manifestent un comportement particulier dans le processus d'échange $Na^+ \rightleftarrows K^+$, qui a lieu avec une vitesse beaucoup plus grande (fig. 5). Les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} sont retenus par les résines phénoliques sulfonées avec une vitesse plus petite, pratiquement après avoir atteint l'équilibre des réactions d'échange des cations alcalins.

En échange, les résines phénoliques sulfonées manifestent une sélectivité beaucoup plus grande, à l'égard des cations Fe^{3+}, que les résines polystyréno-sulfoniques.

On déduit de ce qui précède que dans les processus d'échange ionique qui ont lieu entre les cations d'échange des résines cationiques sulfonées (sous la forme KR ou NaR) et les cations du lait et du moût de raisins, les résines respectives manifestent au début du processus d'échange une grande capacité d'échange pour les cations K^+ ; la teneur des cations K^+ baisse brusquement et s'annule même, souvent, dans les premières fractions d'effluent. Le potassium ainsi retenu est cédé facilement dans les fractions suivantes d'effluent, par échange avec les cations Na^+ ; l'ensemble du processus d'échange avec les cations du lait et du moût de raisins est dominé par la réaction d'échange $K^+ \rightleftarrows Na^+$. La vitesse des réactions d'échange ${}_2Na^+ \rightleftarrows Mg^{2+}$, ${}_2Na^+ \rightleftarrows Ca^{2+}$ et ${}_3Na^+ \rightleftarrows Fe^{3+}$ dépend, dans une large mesure, du degré de réticulation ou de la « porosité » de la résine, fonction de la teneur en matière réticulante. Dans le cas des résines polystyréno-sulfoniques réticulées par 1—4% de divinylbenzène, on constate une plus grande capacité d'échange à l'égard des cations Mg^{2+}, Ca^{2+} et Fe^{3+}, le processus d'échange étant toujours dominé par la réaction $K^+ \rightleftarrows Na^+$.

Les résines respectives manifestent simultanément une forte action décolorante et désodorisante, par suite de leur « porosité » qui permet l'élimination d'une large gamme de substances naturelles colorantes et odorantes, des liquides alimentaires.

Les sucs colorés provenant de fruits et du raisin peuvent être ainsi décolorés, désodorisés et stabilisés micro-biologiquement, par leur simple passage, avec une vitesse convenable, à travers une colonne de résine cationique Dowex 50-X4 (contenant 4% divinylbenzène).

Grâce à la résine Dowex 50-X4, on peut obtenir des vins d'hybrides colorés en rose-rubis, complètement dépourvus de leur désagréable odeur caractéristique et parfaitement stables micro-biologiquement, quelle que soit leur teneur en alcool.

Institut Polytechnique de Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 30 octobre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. Е. Хохол, В. Отт, Молочная промышленность, **20,** *12,* 7 (1959).
2. П. В. Головин, З. В. Сапошникова, Педиатрия, **7,** 35 (1957).
3. V. G. Austerweil, Génie chimique, **80,** *2,* 29—43 (1958).
4. G. Griesbach, *Austauschadsorbenten in der Lebensmittelindustrie.* Leipzig, 1949.
5. М. Корженко, М. Лев, Молочная промышленность, **21,** 5 (1960).
6. T. D. Ionescu, G. T. Slave, A. V. Iliescu, G. Tudorache, Bulletin de l'O.I.V., **34,** *362,* 75 (1961).

ÉVALUATION DE L'ÉNERGIE LIBRE D'EXCÈS À PARTIR DES COEFFICIENTS DE PARTAGE

PAR

W. KEMULA, H. BUCHOWSKI et J. TEPEREK
(Varsovie)

Les auteurs ont évalué l'énergie libre d'excès par la variation des coefficients de partage d'un corps dissous distribué entre le mélange liquide étudié et une autre phase liquide. En étudiant des mélanges d'hexadécane et de sulfure de carbone, ayant des concentrations variables d'*o*-nitroaniline et de nitropropane, ils ont constaté que les points obtenus expérimentalement concordent avec la courbe calculée.

La méthode la plus directe pour trouver les coefficients d'activité et l'énergie libre d'excès, g^E, des solutions consiste à déterminer, à la température fixée, la tension de vapeur et la composition de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide dont la composition est connue. Cette méthode présente de grandes difficultés dans le cas des liquides non volatils. Les tensions de vapeur sont alors très petites et bien difficiles à mesurer avec une précision suffisante.

Nous allons montrer que, dans certains cas, on peut évaluer l'énergie libre d'excès à partir de la variation des coefficients de partage d'un corps dissous distribué entre le mélange liquide étudié et une autre phase liquide.

Considérons la distribution d'un corps z entre une phase, α, composé d'un mélange de solvants dont la composition est variable et d'un autre solvant constituant la phase β, immiscible avec les solvants de la phase α. Si l'énergie libre d'excès de la phase α, est, en fonction des titres molaires, de la forme (1), prévue par la théorie des solutions conformes [1]:

$$g^E = \sum_{i<} \sum x_i\, x_j\, A_{ij}\,, \tag{1}$$

où x_i, x_j sont des titres molaires et A_{ij} des constantes, on trouve pour le potentiel chimique d'excès du constituant z l'équation suivante:

$$\mu^E_{z(\alpha)} = \sum_i x_i A_{zi} - g^E \,. \tag{2}$$

D'autre part, le coefficient de partage (en titres molaires) est lié d'une façon simple aux potentiels chimiques d'excès dans les deux phases:

$$- RT \ln {}^x k \equiv - RT \ln \left(x_z^{(\alpha)}/x_z^{(\beta)}\right) = \mu^E_{z(\alpha)} - \mu^E_{z(\beta)} \,. \tag{3}$$

Si ${}^x k_{(i)}$ est le coefficient de partage entre chacun des constituants de la phase α et la phase β, alors

$$- RT \ln {}^x k_{(i)} = \mu^E_{z(i)} - \mu^E_{z(\beta)} \,. \tag{4}$$

En combinant les trois équations (2), (3) et (4) on obtient, pour des solutions très diluées du corps dissous z, la relation suivante [2]:

$$g^E_{(\text{solvants})} = RT \ln {}^x k^\infty - RT \sum_{i \neq z} x_i \ln {}^x k^\infty_{(i)} \tag{5}$$

où

$${}^x k^\infty \equiv \lim_{x \to 0} {}^x k.$$

De l'équation (5) on peut conclure qu'il suffit de déterminer le coefficient de partage d'une très petite quantité d'un corps dissous, z, en fonction de la composition de la phase, α, pour obtenir l'énergie libre d'excès, g^E, du mélange étudié.

La valeur de g^E trouvée de cette manière est exacte, si l'équation (1) décrit strictement les propriétés du mélange étudié. Dans le cas contraire, la valeur calculée de l'énergie libre d'excès n'est qu'approximative. Il est toutefois bien connu que la courbe de l'énergie libre est la plus symétrique de toutes les fonctions thermodynamiques, et souvent g^E est bien décrite par l'équation (1).

Nous avons appliqué la méthode présentée ci-dessus au système: sulfure de carbone + hexadécane. L'hexadécane est un liquide très peu volatil. La température d'ébullition à la pression atmosphérique du CS_2 est de 46,3°C, celle de l'hexadécane de 287°C. L'extrême différence de volatilité de ces liquides rend très difficile une détermination satisfaisante de la tension de vapeur des mélanges par la méthode dynamique ainsi que par la méthode statique. Cependant la détermination des coefficients de partage d'un corps convenablement choisi ne présente pas de grandes difficultés. Nous avons mesuré les coefficients de partage de l'*o*-nitroaniline et du nitropropane-1 dans le système $CS_2{-}C_{16}H_{34}{-}H_2O$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PURIFICATION DES SOLVANTS

Nous avons purifié l'hexadécane BDH par les traitements suivants: refroidissement à 10°C, séparation des cristaux, fusion et distillation sous pression reduité (température d'ébullition: 175—177°C à 30 mmHg). Le sulfure de carbone, purifié selon la méthode décrite par Obach [3] (traitements par $KMnO_4$, Hg, $HgSO_4$, $CaCl_2$), a été rectifié avec une colonne équivalente aux 100 plateaux théoriques.

MODE DE DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE

On a preparé des mélanges d'hexadécane et de sulfure de carbone en pesant les quantités nécessaires avec une exactitude de 0,1%. Les concentrations de l'*o*-nitroaniline et du nitropropane, de l'ordre de 0,001 M dans les phases liquides, ont été mesurées par la méthode polarographique. Ce procédé a déjà été décrit ailleurs [2], [4].

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons calculé des coefficients de partage à partir de concentrations déterminées grâce à l'équation suivante:

$$k = c''/c' = (c_0 - c')/\rho c' = c''/(c_0 - \rho c''), \tag{6}$$

où c_0 désigne la concentration initiale du corps dissous z (en moles par litre) et c'', c' respectivement les concentrations dans la phase aqueuse et dans la phase organique, l'équilibre étant établi; ρ est le rapport des volumes de deux phases ($\rho = v''/v'$).

Le tableau donne les valeurs expérimentales des coefficients de partage de l'*o*-nitroaniline et du nitropropanol-1 exprimées en concentrations molaires (k) et recalculées en titres molaires (^{x}k).

Tableau

Titre molaire de l'hexadécane	Coefficients de partage			
	Nitroaniline (I)		Nitropropane (II)	
	$k = c''/c'$	$^{x}k = x''/x'$	$k = c''/c'$	$^{x}k = x''/x'$
0,000	13,8	46,2	7,0	23,6
0,098	7,9	36,4	4,5	21,0
0,242	4,8	31,0	3,4	22,2
0,444	3,09	28,1	2,26	20,5
0,679	2,15	26,1	2,10	25,4
0,840	1,80	25,6	2,07	29,5
1,000	1,69	27,5	1,94	31,6

Nous avons porté dans la figure 1 les valeurs du logarithme du coefficient rationnel de partage, ${}^xk$, de l'*o*-nitroaniline et du nitropropane-1, en fonction du titre molaire de l'hexadécane du mélange avec le sulfure de carbone (l'eau est pratiquement insoluble dans ce mélange). Chacune de ces valeurs résulte de six déterminations au moins.

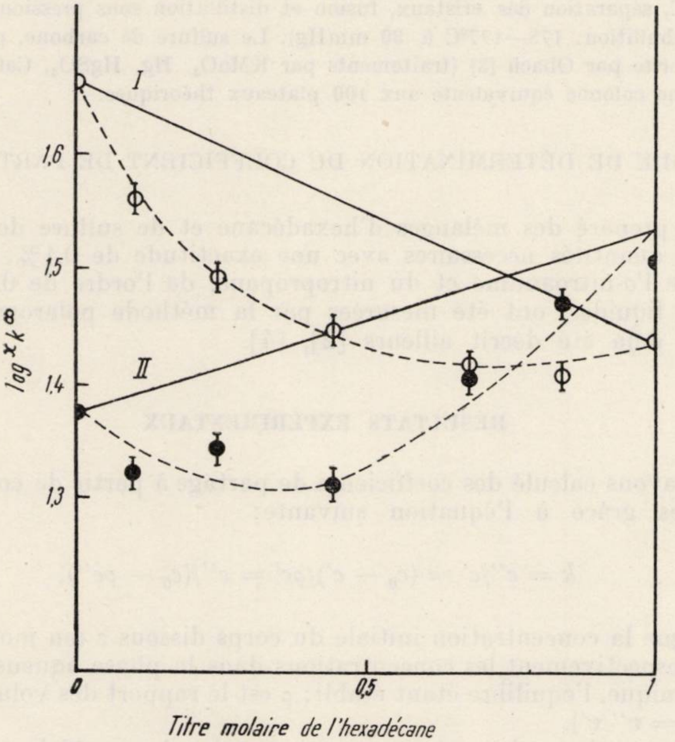


Fig. 1. — Logarithme du coefficient de partage (en titres molaires) de l'*o*-nitroaniline (○) et du nitropropane (●), en solutions diluées, du système: sulfure de carbone — hexadécane — eau.

DISCUSSION

Pour un mélange binaire de solvants, l'équation (5) prend la forme suivante:

$$g^E_{(12)} = RT\left\{\ln {}^xk^\infty - x_1 \ln {}^xk^\infty_{(1)} - x_2 \ln {}^xk^\infty_{(2)}\right\}. \tag{5a}$$

Nous avons donc

$$\log {}^xk^\infty = x_1 \log {}^xk^\infty_{(1)} + x_2 \log {}^xk^\infty_{(2)} + g^E_{(12)}/2{,}303RT. \tag{7}$$

Les deux premiers termes de l'équation (7) représentent une droite en fonction du titre molaire d'un composant du mélange, par exemple x_2. Si le mélange des solvants n'est pas idéal ($g^E \neq 0$), log $^{x}k = f(x_2)$ décrit une courbe, et les écarts à la droite joignant les points correspondant aux solvants non mélangés ($x_2 = 0$ et $x_2 = 1$) sont positifs pour $g^E > 0$ et négatifs pour $g^E < 0$.

Les valeurs expérimentales de log $^{x}k^{\infty}$ pour les mélanges d'hexadécane et du sulfure de carbone sont au-dessous de la droite joignant les points correspondant aux solvants non mélangés (voir la figure 1). Les écarts par rapport à l'idéalité des solutions $CS_2 + C_{16}H_{34}$ sont donc négatifs. L'énergie libre d'excès calculée grâce à l'équation (7) est présentée sur la figure 2. L'accord entre les valeurs de l'énergie libre d'excès calculées à partir de la courbe log $^{x}k^{\infty}$ pour la nitroaniline et pour le nitropropane est bon. La valeur minimum de g^E vaut -180 ± 20 cal/mole. L'erreur de 20 cal/mole correspond à l'erreur de 3% de la détermination des coefficients de partage.

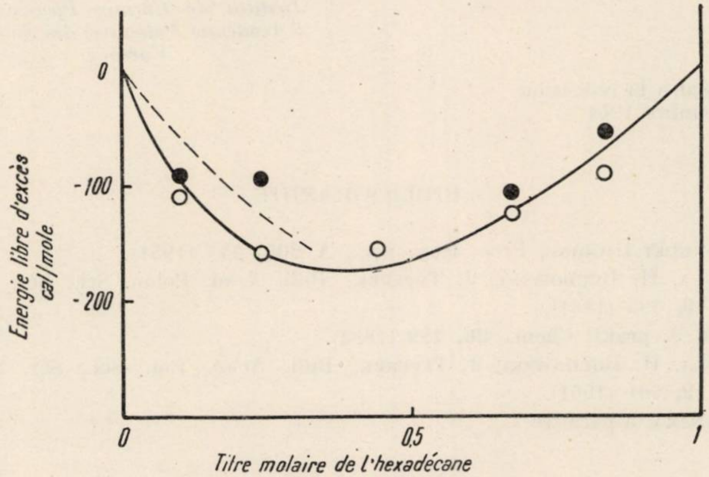


Fig. 2. — Energie libre d'excès du mélange $CS_2 + C_{16}H_{34}$, déduite des variations des coefficients de partage de l'*o*-nitroaniline (○) et du nitropropane-1 (●). La courbe est calculée par l'équation de Flory-Huggins (9). La courbe en pointillé est déduite à partir des tensions de vapeur.

La valeur considérable des écarts négatifs par rapport à l'idéalité du système $CS_2 + C_{16}H_{34}$ est assez inattendue. Mais l'étude des tensions de vapeur des mélanges riches en sulfure de carbone, effectuée à l'Institut de Chimie Physique de Varsovie, a confirmé nos conclusions déduites de la variation des coefficients de partage. Les solutions d'hexadécane dans le sulfure de carbone présentent des écarts négatifs par rapport aux lois de Raoult [5]. La courbe en pontillé de la figure 2 représente l'énergie libre d'excès calculée à partir des tensions de vapeur, compte tenu de l'imperfection de la phase gazeuse. On peut attribuer la valeur négative de l'énergie libre d'excès à l'entropie d'excès due à la différence des dimensions des molécules. Le volume molaire du CS_2 vaut 60 ml/mole à 20°C et celui de l'hexadécane 293 ml/mole.

Le rapport des volumes molaires $\rho_0 \cong 5$. Si l'on admet l'équation de Flory-Huggins pour l'entropie d'excès, c'est-à-dire si

$$s^E/R = -\sum_i x_i \ln \varphi_i/x_i, \tag{8}$$

où φ désigne le titre volumique, nous obtenons pour une solution binaire:

$$\begin{aligned} g^E = -Ts^E &= RT\,(x_1 \ln \varphi_1/x_1 + x_2 \ln \varphi_2/x_2) = \\ &= RT\,\{x_2 \ln \rho_0 - \ln [1 + (\rho_0 - 1)\, x_2]\}. \end{aligned} \tag{9}$$

La courbe de la figure 2 correspond à g^E calculée à partir de l'équation (9). L'accord de la courbe calculée et des points expérimentaux est excellent. Cet accord est un peu inattendu, car la courbe de g^E est un peu asymétrique, étant en désaccord avec l'équation (1). Ainsi la relation (7) n'est qu'approchée.

Institut de Chimie Physique de
l'Académie Polonaise des Sciences,
Varsovie

Manuscrit reçu à la rédaction
le 7 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A 205,** 247 (1951).
2. W. Kemula, H. Buchowski, J. Teperek, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **9,** 595 (1961).
3. E. Obach, J. prakt. Chem., **26,** 299 (1882).
4. W. Kemula, H. Buchowski, J. Teperek, Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim., **9,** 601 (1961).
5. Z. Maczyńska, à paraître.

SUR UNE MÉTHODE STATISTIQUE POUR CALCULER LE POINT D'ÉQUIVALENCE DANS LE TITRAGE PHYSICO-CHIMIQUE

PAR

C. LITEANU

L'auteur indique qu'il est possible de calculer, par la voie statistique, le point d'équivalence du titrage physico-chimique, même à partir d'une seule détermination, car, au cours d'un pareil titrage on établit les valeurs d'une série de paires: volume de la solution de réactif (V) — propriété de la solution (P).

Dans le cas du titrage linéaire (conductométrique, ampérométrique, etc.) par la méthode des moindres carrés, on calcule les coefficients A_0 et A_1 à partir de l'équation $y = A_0 + A_1x$, aussi bien pour la droite allant jusqu'au point d'équivalence que pour celle située après ce point. Puis, on calcule, analytiquement, le point d'équivalence.

Pour le titrage potentiométrique (logarithmique), on linéarise d'abord la courbe de titrage, puis on procède comme pour le titrage linéaire.

L'auteur décrit ensuite deux procédés pour l'élimination des paires de valeurs affectées d'erreurs grossières.

Le problème fondamental du titrage physico-chimique, comme d'ailleurs de tout titrage, est la détermination du point d'équivalence, c'est-à-dire du volume du réactif, respectivement de la quantité de réactif correspondant à la quantité de substance que l'on détermine, conformément à la stœchiométrie de la réaction qui a lieu.

Dans l'analyse volumétrique il existe, quelle que soit la méthode employée pour saisir la fin du titrage, la possibilité de déterminer le point d'équivalence par la voie statistique, comme d'ailleurs pour tout autre essai, en répétant les déterminations dans les mêmes conditions. Mais pour le titrage physico-chimique cette possibilité existe même si l'on n'a effectué qu'une seule détermination, car pendant un titrage de ce genre on peut établir les valeurs d'une suite de paires: volume de la solution de réactif (V) — propriétés de la solution (P), par exemple conductibilité électrique, réfraction, densité optique, intensité du courant, potentiel, etc.

La détermination des équations des deux portions de courbes situées sur la courbe de titrage jusqu'au point d'équivalence ($y = A_0+A_1x+A_2x^2+ +\ldots$) et après ce point ($y=A_0+A_1'x+A_2'x^2+\ldots$) permettrait le calcul analytique du point d'équivalence, c'est-à-dire de trouver la valeur x de l'égalité: $A_0+A_1x+A_2x^2+\ldots = A_0'+A_1'x+A_2'x^2+\ldots$ (là y est la propriété poursuivie pendant le titrage).

Le caractère statistique de la méthode pour calculer le point d'équivalence dans le titrage physico-chimique consistera dans l'utilisation du procédé des moindres carrés pour calculer les coefficients A_0, A_1, $A_2, \ldots$, A_0', A_1', A_2', ... à partir des équations des deux portions de courbes situées sur la courbe de titrage.

Les portions de courbes situées sur la courbe de titrage, tracées à l'aide de ces équations, sont les courbes les plus probables, tout comme la moyenne arithmétique représente la valeur la plus probable d'une série de déterminations effectuées dans les mêmes conditions.

Dans ce cas, en admettant que seulement l'une des grandeurs des paires de valeurs V-P soit affectée d'une erreur fortuite, par ex. P, il s'ensuivrait que les différences $| P_{\text{exp.}} - P_{\text{calc.}} |$ ont une distribution statistique normale (Gauss) autour de la valeur moyenne $\overline{| P_{\text{exp.}} - P_{\text{calc.}} |}$ ($P_{\text{calc.}}$ représente la valeur de la propriété calculée à l'aide de l'équation de la portion de courbe située sur la courbe de titrage, dans laquelle x prend la valeur des volumes de réactif ajouté pendant le titrage).

Ainsi calculé, le point d'équivalence sera la valeur la plus probable et il aura donc le caractère d'une moyenne arithmétique.

Pour certains titrages, la propriété recherchée est proportionnelle à la concentration de l'un des composants de la solution, donc à l'adjonction de réactif. Dans ce cas, la courbe de titrage est formée de deux lignes droites ayant un point commun (le point d'intersection) dont les coordonnées sont d'une part le volume de réactif correspondant à l'équivalence, c'est-à-dire le volume d'équivalence V_e, et d'autre part la valeur de la propriété au point d'équivalence.

A cette catégorie de titrages, dits linéaires [1], appartiennent les titrages conductométrique, réfractométrique, photométrique, ampérométrique, radiométrique [2], hétérométrique [3], chronopotentiométrique [4], thermométrique [5], etc.

Si les valeurs de la propriété considérée varient proportionnellement au logarithme de la concentration de l'un des composants de la solution, la courbe logarithmique de titrage [1] a un point d'inflexion, dont les coordonnées seront le volume d'inflexion V_i et la propriété d'inflexion. Le titrage potentiométrique appartient à cette dernière catégorie de titrages.

I. TITRAGE LINÉAIRE

Dans le cas de titrage linéaire le procédé pour calculer le point d'équivalence [6] est fondé sur l'utilisation du procédé des moindres carrés (quelles que soient les adjonctions de réactif) pour le calcul des coefficients des deux équations du Ier degré, $y = A_0 + A_1 x$ (équation de la droite jusqu'au point d'équivalence), respectivement $y = A_0 + A_1' x$ (équation de la droite située après le point d'équivalence).

Parmi toutes les droites pouvant être menées à l'aide de plusieurs points, la plus probable, la droite optimum, est celle qui satisfait à la condition suivante:

$$\sum_{i=1}^{n} (y - y_i)^2 = \text{minimum},$$

où y_i sont les valeurs expérimentales et y les valeurs de la fonction $y = A_0 + A_1 x$, obtenues en remplaçant la variable x par les valeurs expérimentales, c'est-à-dire par les volumes de réactif ajoutés.

Si l'on écrit la condition ci-dessus sous la forme: $f(x) = [(A_0 + A_1 x_1) - y_1]^2 + [(A_0 + A_1 x_2) - y_2]^2 + \ldots + [(A_0 + A_1 x_n) - y_n]^2 = \text{minimum}$, après avoir annulé les dérivées partielles par rapport à A_0 et A_1, on obtient les équations suivantes, dites normales [7]:

$$nA_0 + A_1 \sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} y_i,$$

$$A_0 \sum_{i=1}^{n} x_i + A_1 \sum_{i=1}^{n} x_i^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i\, y_i\,.$$

A l'aide de ce système de deux équations, on obtient facilement les valeurs A_0 et A_1, jusqu'au point d'équivalence:

$$A_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} x_i^2 \sum_{i=1}^{n_1} y_i - \sum_{i=1}^{n_1} x_i \sum_{i=1}^{n_1} x_i y_i}{n_1 \sum_{i=1}^{n_1} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_1} x_i\right)^2}, \tag{1}$$

$$A_1 = \frac{n_1 \sum_{i=1}^{n_1} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n_1} x_i \sum_{i=1}^{n_1} y_i}{n_1 \sum_{i=1}^{n_1} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_1} x_i\right)^2} \tag{2}$$

et après le point d'équivalence:

$$A_0' = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} x_i^2 \sum_{i=1}^{n_2} y_i - \sum_{i=1}^{n_2} x_i \sum_{i=1}^{n_2} x_i y_i}{n_2 \sum_{i=1}^{n_2} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_2} x_i\right)^2} \tag{3}$$

$$A_1' = \frac{n_2 \sum_{i=1}^{n_2} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n_2} x_i \sum_{i=1}^{n_2} y_i}{n_2 \sum_{i=1}^{n_2} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n_2} x_i\right)^2} \tag{4}$$

(n_1 et n_2 représentent les nombres de paires de valeurs avant, respectivement après le point d'équivalence).

On calcule analytiquement le point d'équivalence en posant $A_0 + A_1 x = A_0' + A_1' x$. D'où

$$x = \frac{A_0 - A_0'}{A_1' + A_1} = V_e. \tag{5}$$

MODE DE TRAVAIL

Le mode de travail est le suivant [6]. On construit une représentation graphique à assez grande échelle et à l'aide des formules 1, 2, 3 et 4 on calcule les coefficients A_0, A_1, A_0' et A_1', en laissant de côté les paires de valeurs dont les points s'écartent beaucoup de la droite. A l'aide de la formule 5, on calcule ensuite le volume d'équivalence V_e (pour justifier l'élimination des points qui s'écartent trop de la droite, cf. p. 297).

Calculons maintenant le point d'équivalence dans le cas du titrage conductométrique de 5 ml d'J_2 $10^{-1}\,n$ + 30 ml d'eau, par une solution de $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}n$, pour lequel $V_e = 4{,}35$ ml [8].

Tableau 1

Titrage conductométrique [8] de 5 ml d'J_2 $10^{-1}\,n$ dans 30 ml eau, par une solution de $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}\,n$

$Na_2S_2O_3$ ml x	$\frac{1000-a}{a}$ y	$Na_2S_2O_3$ ml x	$\frac{1000-a}{a}$ y
0,7	0,626	4,9	1,013
1,4	0,710	5,6	1,063
2,1	0,770	6,3	1,107
2,8	0,835	7,0	1,151
3,5	0,894	7,7	1,238
4,2	0,942	9,1	1,283

Pour le calcul, nous avons pris toutes les paires de valeurs et nous avons obtenu les résultats suivants: $A_0=0{,}5765$, $A_1=0{,}0905$, $A_0'=0{,}7045$, $A_1'=0{,}0636$ et $V_e = 4{,}76$ ml; par conséquent une différence de $+8{,}6\%$ (par rapport à 4,35 ml).

On peut avoir de plus grandes différences entre les valeurs calculées d'après cette méthode et les résultats déterminés graphiquement, car, en dépit des efforts de l'analyste, la précision du traçage des deux droites dépend évidemment beaucoup de l'échelle ayant servi à la représentation.

II. TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE (LOGARITHMIQUE)

Le problème de l'étude statistique des paires de valeurs obtenues dans le cas du titrage potentiométrique se complique beaucoup, précisément parce que les deux portions de la courbe de titrage, avant et après le point d'équivalence, ne sont pas des droites. La détermination des équations des deux portions de courbe sera très difficile dans ce cas. C'est pourquoi, la meilleure voie à suivre sera celle de la linéarisation de la courbe de titrage.

La base théorique de la méthode [9] est la transformation de la courbe logarithmique (coordonnées E-V) en une courbe linéaire, par le procédé de G. Gran [10], mais pas seulement jusqu'au point d'équivalence, coordonnées $AV/\Delta E - (V+1/2\,\alpha\cdot\Delta V)$, mais aussi après le point d'équivalence, coordonnées $\Delta V/\Delta \mathrm{E} - (V - 1/2\,\alpha\cdot\Delta V)$. Là, $\alpha = \dfrac{\Delta V}{|V_i - V|}$, $V_i =$ le volume d'inflexion, ΔV les adjonctions de solution de titrage, et V les volumes cumulés de réactif après chaque adjonction.

Le volume d'inflexion V_i peut être calculé avec une exactitude suffisante, par l'une des méthodes connues ([11], [12], etc.), ou graphiquement après une représentation à une échelle assez grande, en utilisant les données de son voisinage immédiat.

Avec les nouvelles paires de valeurs: $\Delta V/\Delta E - (V + 1/2\,\alpha\cdot\Delta V)$ et $\Delta V/\Delta \mathrm{E}$ $(V - 1/2\,\alpha\cdot\Delta\, V)$, et en utilisant les formules (1), (2), (3) et (4), on calcule les coefficients des deux équations: $y = A_0 + A_1 x$ et $y = A_0' + A_1' x$, tout comme dans le cas du titrage linéaire initial. Puis, à l'aide de la formule (5) on calcule le volume d'inflexion V_i (dans ce cas aussi on élimine les points qui s'écartent trop d'une droite. Pour la justification de l'élimination de ces points, cf. p. 297).

Etant donné que pour la linéarisation de la courbe logarithmique on doit partir d'une certaine valeur du volume d'inflexion V_i, un procédé rigoureux suppose la réintroduction de cette valeur, calculée à l'aide de la formule (5) (notée cette fois V_i'), pour le calcul d'une nouvelle paire de valeurs et ainsi de suite. Nous aurons donc des suites de valeurs: V_i, V', V_i'', etc.

Au point de vue mathématique, nous sommes en présence d'un cas d'approximations successives, méthode très utilisée pour les calculs.

Il va de soi que ces approximations successives ne nous conduiront au but que si le sens de variation des valeurs V_i, V_i', V_i'', etc. sera inverse. Il est évident que si nous avons le même sens de variation on obtiendra soit un V_i final $= +\infty$, soit un V_i final $= -\infty$. Or, la variabilité inverse entre

V_i et V_i' a été démontrée [13], ainsi que l'existence d'une limite vers laquelle tendent les valeurs V_i. En d'autres termes, dans ces approximations successives a lieu un amortissement de la différence $| V_i - V_i' |$, qui tend vers zéro pour un nombre suffisamment grand d'approximations.

Mais au point de vue pratique, il suffit d'un seul calcul utilisant pour le départ une valeur V_i calculée aussi simplement que possible, graphiquement ou par la méthode de Hahn-Weiller [11].

Voici le mode de calcul pour le titrage d'une solution de $FeSO_4$ par du $KMnO_4$ $10^{-1}n$, en solution de H_2SO_4 1 n ([14], tableau 2, colonnes 1 et 2). $V_i = 21{,}175$ ml, calculé par la méthode de Hahn-Weiller [11].

Tableau 2

Linéarisation de la courbe de titrage potentiométrique [14] d'une solution de $FeSO_4$, par du $KMnO_4$ 10^{-1} n, dans une solution de H_2SO_4 1 n

$KMnO_4$ ml	Ohms comp.	$\alpha = \frac{\Delta V}{\lvert V_i - V \rvert}$	$1/2\,\alpha\cdot\Delta V$	$V + 1/2\,\alpha\cdot\Delta V$ $V - 1/2\,\alpha\cdot\Delta V$ x	$\frac{\Delta V}{\Delta\omega}\cdot 10^4$ y	Résultats
20,00	200					
		0,5106	0,1534	20,1534	600,0	
20,60	210					
		0,6087	0,1065	20,7065	350,0	$A_0 = 12776{,}17$
20,95	220					
		0,4444	0,0222	20,9722	100,0	
21,05	230					
		0,4000	0,0100	21,0600	50,0	$A_1 = -\ 603{,}13$
21,10	240					
		0,6667	0,0167	21,1167	50,0	
21,15	250					$A_0' = -\ 22348{,}75$
21,18	360					
		0,8571	0,0129	21,1971	3,3	$A_1' = 1053{,}15$
21,21	450					
		0,5333	0,0107	21,2393	13,3	
21,25	480					
		0,4444	0,0133	21,2967	60,0	$V_i = 21{,}200$ ml
21,31	490					
		0,6823	0,0989	21,5011	290,0	
21,60	500					
		0,7384	0,4490	22,3570	1200,0	
21,80	510					

Jusqu'à présent nous n'avons montré que le calcul du volume d'inflexion V_i et non pas le volume d'équivalence V_e. En effet, nous savons par la théorie générale du titrage potentiométrique que le volume d'inflexion V_i ne coïncide avec le volume d'équivalence V_e que dans le cas des titrages symétriques [15], [16].

Si nous considérons un titrage potentiométrique fondé sur la réaction générale: $mA + nB = pC + qD + \ldots$, c'est-à-dire si l'on titre la substance A par le réactif B, le rapport $\frac{m}{n} = u$ est le coefficient théorique d'asymétrie [15], dont on doit tenir compte pour calculer le point d'équivalence [15], [16].

La méthode décrite pour le calcul du point d'inflexion V_i dans le cas du titrage potentiométrique [9] permet de calculer aussi le coefficient réel d'asymétrie [17], qui est toujours différent du coefficient théorique. Il a été établi que le coefficient réel d'asymétrie u peut être calculé à l'aide de la formule

$$u = \frac{|A_1'|}{|A_1|}. \tag{6}$$

D'ailleurs, entre le volume d'inflexion V_i et le volume d'équivalence V_e, il existe [18] la relation suivante:

$$V_e - V_i = \frac{|y_i|(u-1)}{2A_1'} \tag{7}$$

où y_i est l'ordonnée du point d'inflexion et on peut la calculer à l'aide de la formule:

$$y_i = A_0 - A_1 V_i = A_0' + A_1' V_i. \tag{8}$$

Ainsi, dans le cas du titrage figurant dans le tableau 2, $u = \dfrac{1053{,}15}{603{,}13} = 1{,}75$, $y_i = -10{,}19$ et $V_e - V_i = \dfrac{10{,}19\ (1{,}75-1)}{2 \times 1053{,}15} = 0{,}004$ ml, de sorte que

$$V_e = V_i + 0{,}004 = 21{,}200 + 0{,}004 = 21{,}204 \text{ ml.}$$

Toutes les méthodes pour le calcul du point d'inflexion n'utilisant dans le cas du titrage potentiométrique que les données de sa proximité immédiate, et par suite des variations de potentiel grandes ou même très grandes, même les erreurs insignifiantes dans le mesurage des volumes entraînent de grandes erreurs dans les mesures des potentiels.

La méthode statistique décrite dans [9], [17] utilise un bien plus grand nombre de paires de valeurs — loin, avant et après le point d'inflexion —, de sorte que la précision des déterminations du point d'inflexion sera beaucoup plus grande. Etant donné que cette méthode permet de calculer le coefficient réel d'asymétrie, à partir même des données du titrage, on peut également calculer le volume d'équivalence V_e.

Notons qu'un coefficient (réel) d'asymétrie apparaît même dans le cas des titrages symétriques au point de vue théorique ($n = m$). Ainsi, pour le titrage d'une solution (10 ml) $7{,}687 . 10^{-2}$ n d'acide gluconique par une solution $2{,}5 . 10^{-1}$ n de NaOH [19], le coefficient réel d'asymétrie est de 1,42 [20]. L'établissement lent des équilibres, l'adsorption des ions (réaction de précipitation), l'asymétrie de fonctionnement de l'électrode indicatrice, etc., sont tout autant de causes de l'asymétrie de la courbe de titrage, même si pour la réaction utilisée $n = m$.

Si la courbe de titrage a une autre forme que logarithmique, elle devra être linéarisée par l'un des procédés mathématiques connus. Les nouvelles paires de valeurs ainsi obtenues permettront de calculer les équations des deux droites (les formules (1), (2), (3) et (4)) et en fin de compte analytiquement, le point d'intersection, respectivement d'équivalence (formule (5)).

III. ÉLIMINATION DES PAIRES DE VALEURS DOUTEUSES

Un problème important, qui se pose dans le cas de la méthode statistique pour le calcul du point d'équivalence dans le titrage physico-chimique, est celui de l'élimination des points qui s'écartent trop de la droite. En d'autres termes, il s'agit d'éliminer les paires de valeurs douteuses affectées d'une erreur grossière.

La participation de ces paires de valeurs au calcul des coefficients des deux droites « impurifierait » le résultat final d'une erreur grossière (un problème en tout semblable se pose aussi pour le calcul de la moyenne arithmétique d'une série de déterminations).

Pour l'élimination des paires de valeurs douteuses, on a décrit [21] l'emploi du critérium t et du critérium Q. On part, ainsi que cela a été montré au début, de l'idée que les différences $| y - y_i |$, c'est-à-dire $| (A_0 + A_1x_i) - y_i | = z$ pour un nombre suffisamment grand de paires de valeurs, ont une distribution normale avec un écart standard σ constant autour de la valeur moyenne $\bar{z}$. Dans ce cas, pour éliminer les paires de valeurs douteuses on peut appliquer tout critérium s'occupant de l'élimination des valeurs douteuses des séries univariantes de déterminations.

Dans le cas d'un nombre réduit de paires de valeurs, la distribution des différences $| y - y_i |$ sera du type Student et si [22], [23] $| \bar{z} - z_d | \geqslant t.s. \sqrt{\frac{n+1}{n}}$, la paire de valeurs douteuses x_d, y_d sera éliminée du calcul des coefficients A_0 et A_1.

Là n est le nombre de paires de valeurs non douteuses, et $\bar{z}$ la moyenne arithmétique des différences $| y - y_i |$, respectivement $| (A_0 + A_1 x_i) - y_i |$, ($x_i$, y_i sont les paires de valeurs non douteuses), et z_d est la différence $| y - y_d |$ respectivement $| (A_0 + A_1x_d) - y_d |$, où x_d, y_d est la paire de valeurs douteuses. Plus loin, s est l'écart standard de sélection de la série de valeurs z, c'est-à-dire que $s = \sqrt{\frac{\sum\limits_{i=1}^{n}(\bar{z}-z_i)^2}{n-1}}$, et t la variable aléatoire de la distribution Student, qui dépend aussi bien de la probabilité choisie α que du nombre de degrès de liberté $k = n - 1$. Les valeurs t se trouvent dans les tables correspondantes [24], [25], [26].

S'il s'avère que la paire de valeurs soumise à la vérification n'est pas affectée d'une erreur grossière, les coefficients A_0 et A_1 de l'équation de la droite $y = A_0 + A_1 x$ seront calculés en introduisant dans les formules (1) et (2), respectivement (3) et (4), toutes les paires de valeurs.

S'il y a plusieurs paires de valeurs douteuses, chacune sera vérifiée dans l'ordre, respectivement on vérifiera dans l'ordre les différences $| \bar{z} - z_d' |$, $| \bar{z} - z_d'' |$, etc.

Dans le tableau 3 on montre la manière de calculer pour éliminer les paires de valeurs douteuses, d'après le critérium t.

Jusqu'au point d'équivalence: $\bar{z} = 1{,}52$, $s = 0{,}486$, $t = 3{,}18$, $k = 3$, $\alpha = 0{,}95$; $| \bar{z} - z_d |_{\text{admis}} = t.s. \sqrt{\frac{n+1}{n}} = 3{,}18 \times 0{,}486 \sqrt{\frac{5}{4}} = 1{,}73$; $|\bar{z} - z_d| = 12{,}27 - 1{,}52 = 10{,}65 > 1{,}73$, de sorte que la paire 2,553 — 89,20 s'élimine du calcul des coefficients A_0 et A_1.

Tableau 3

Linéarisation de la courbe de titrage potentiométrique [19] de 10 ml d'acide gluconique $7,687.10^{-2}n$ par la soude caustique $2,5.10^{-1}n$

N°	NaOH ml	E mV	$V + 1/2\alpha\cdot$ $\cdot\Delta V$ $V - 1/2\alpha\cdot$ $\cdot\Delta V$ x	$\frac{\Delta V}{\Delta E}\cdot 10^4$ y	$y = A_0 +$ $+ A_1 x$ $y = A_0' +$ $+ A_1' x$	z $\|y - y_i\|$	$\|\bar{z} - z\|$	Observations
1	1,50	212	1,579	294,10	292,95	1,15	0,37	
2	2,00	229	2,115	185,20	187,26	2,06	0,54	
3	2,50	256	2,553	89,20	101,47	12,27	10,65	douteux
4	2,75	284	2,842	43,80	44,87	1,07	0,45	
5	3,00	341	3,020	11,80	10,00	1,80	0,28	
6	3,06	392						
7	3,12	632	3,160	18,70	24,60	5,90	0,71	
8	3,18	664	3,235	70,00	43,90	26,10	20,91	douteux
9	3,25	674	3,424	104,20	96,75	7,45	2,26	
10	3,50	698	3,863	217,30	219,52	2,22	2,97	
11	4,00	721						

Après le point d'équivalence: $\bar{z} = 5{,}19$, $s = 2{,}67$, $t = 4{,}30$, $k = 2$, $\alpha = 0{,}95$; $|\bar{z} - z_d|_{\text{admis}} = t.s. \sqrt{\frac{n+1}{n}} = 4{,}30 \times 2{,}67 \sqrt{\frac{4}{3}} = 13{,}24$; $|\bar{z} - z_d| = 26{,}10 - 5{,}19 = 20{,}91 > 13{,}24$, de sorte que la paire 3,235 — 70,00 s'élimine du calcul des coefficients A_0' et A_1'.

Le critérium Q (27,28) s'applique aussi aux séries univariantes même pour un petit nombre de déterminations.

Tableau 4

Mode de travail pour l'application du critérium Q à l'élimination des paires de valeurs douteuses du titrage figurant dans le tableau 3, colonnes 2 et 3

N°	z	Observations	z croissant	Mode de calcul
1	1,15		1,07	$W = z_n - z_1 = 12{,}27 - 1{,}07 = 11{,}00$
2	2,06		1,15	$(z_d - z_{\text{voisin}})_{\text{admis}} = W\cdot Q_{n=5}$, $\alpha = 0{,}90 =$
3	12,27	douteux	1,80	$= 0{,}64 \times 11{,}00 = 7{,}04$
4	1,07		2,06	$z_d - z_{\text{voisin}} = 12{,}27 - 2{,}06 = 10{,}21 > 7{,}04$,
5	1,80		12,27	donc $z = 12{,}27$ s'élimine
6	5,90		2,22	$W = z_n - z_1 = 26{,}10 - 2{,}22 = 23{,}88$
7	26,10	douteux	5,90	$(z_d - z_{\text{voisin}})_{\text{admis}} = W\cdot Q_{n=4}$, $\alpha = 0{,}90 =$
8	7,45		7,45	$= 0{,}76 \times 23{,}88 = 18{,}15$
9	2,22		26,10	$z_d - z_{\text{voisin}} = 26{,}10 - 7{,}45 = 18{,}65 > 18{,}15$,
				donc $z = 26{,}10$ s'élimine

Dans ce cas, le critérium d'élimination est le suivant: $(z_d - z_{\text{voisin}}) \geqslant W.Q_n$, où z_d est la valeur $| (A_0 + A_1 x_d) - x_d |$; z_{voisin} est la valeur $| (A_0 + A_1 x_1) - x_1 |$ immédiatement plus petite que z_d, $W = z_n - z_1$, où z_n est la plus grande et z_1 la plus petite valeur $| (A_0 + A_1 x_i) - x_i |$. Q est ce que l'on appelle le rapport d'élimination.

Le tableau 4 montre le mode de calcul pour l'élimination des paires de valeurs douteuses d'après le critérium Q, pour le titrage compris dans le tableau 3, colonnes 2 et 3.

Dans le tableau 5 figurent les valeurs du rapport d'élimination Q pour une probabilité de 90%.

Tableau 5

Valeurs du rapport d'élimination Q dans le cas d'une probabilité de 90%

Nombre d'observations n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
Rapport d'élimination Q	–	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41	0,00

La méthode statistique pour le calcul du point d'équivalence dans le titrage physico-chimique peut être utilisée non seulement à des fins analytiques — dans ce cas le point d'équivalence fourni par un seul titrage a le caractère d'une moyenne arithmétique — mais aussi pour calculer les points de changement des diagrammes action-propriété, si ceux-ci sont linéaires, ou si, étant d'une autre forme, on peut les linéariser.

Faculté de Chimie,
Université « Babeş-Bolyai »,
Cluj

Manuscrit reçu à la rédaction
le 27 octobre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Charlot, D. Bézier, *Analyse quantitative minérale*, 3e éd., Masson, Paris, 1955, p. 16.
2. A. Langer, Anal. Chem., **22,** 1228 (1950).
3. M. Bobtelski, Anal. chim. Acta, **13,** 172 (1955).
4. C. Reiley, W. Scribner, Anal. Chem., **27,** 1210 (1955).
5. J. Jordan, T. G. Alleman, Anal. Chem., **29,** 9 (1957).
6. C. Liteanu, D. Cörmöş, Talanta, **7,** 18 (1960).
7. К. П. Яковлев, *Математическая обработка результатов измерений*. Втор. исправленное. Гостехиздат, Москва, 1953, p. 360.
8. D. Ceauşescu, Studii şi cercetări ştiinţifice, Acad. R.P.R., Timişoara, **3,** 94 (1956).
9. C. Liteanu, D. Cörmöş, Talanta, **7,** 32 (1960).
10. G. Gran, Acta chem. Scand., **4,** 559 (1950).
11. F. L. Hahn, G. Weiller, Z. anal. Chem., **69,** 417 (1926).
12. F. L. Hahn, Z. anal. Chem., **87,** 263 (1931).
13. C. Liteanu, D. Cörmöş, Acta chim. Hung., **27,** 15 (1961).

14. F. L. HAHN, M. FROMMER, Z. phys. Chem., **127**, 34 (1927).
15. — Z. phys. Chem., **127**, 37 (1927).
16. I. G. MURGULESCU, C. DRĂGULESCU, Z. phys. Chem., **(A) 185**, 375 (1939); **190**, 174 (1942).
17. C. LITEANU, D. CÖRMÖŞ, Talanta, **7**, 26 (1960).
18. — Talanta, **7**, 38 (1960).
19. C. LITEANU, Studii şi cercetări ştiinţ., Acad. R.P.R., Cluj, **3**, 76 (1952).
20. C. LITEANU, D. CÖRMÖŞ, Talanta, **7**, 29 (1960).
21. — Acta chim. Hung., **27**, 9 (1961).
22. Е. Г. ГРАЧЕВА, Ж. аналит. хим., **7**, 51 (1952).
23. В. В. НАЛИМОВ, Ж. аналит. хим., **12**, 162 (1957).
24. И. В. ДУНИН-БАРКОВСКИЙ, Н. Н. СМИРНОВ, *Теория вероятности и математическая статистика в технике*. Гос. издат. техн.-теор. литературы, Москва, 1955, p. 520.
25. А. И. ДЛИН, *Статистическая математика в технике*. Советская наука, Москва, 1951, p. 270.
26. W. J. YOUDEN, *Statistical Methods for Chemists*. John Wiley & Sons, New York, 1955, p. 119.
27. R. B. DEAN, W. J. DIXON, Anal. Chem., **23**, 636 (1951).
28. W. WAGNER, C. HULL, G. MARKLE, *Advanced Analytical Chemistry*. Reinhold Publ. Corporation, New York, 1956, p. 106.

ÉTUDE PHOTOCOLORIMÉTRIQUE DES COMPLEXES DE QUELQUES SELS DE CUIVRE AVEC LA BENZIDINE

PAR

CONST. GH. MACAROVICI
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.
et G. SCHMIDT

Dans les travaux antérieurs, les auteurs, partant de sels de cuivre formés de divers anions organiques et de benzidine, ont obtenu à l'état cristallisé les types de combinaisons I, II et III. Mais dans aucun cas ils n'ont pu obtenir tous les trois types avec le même sel de cuivre. Pour se rendre compte si ces types ne coexistent pas à l'état d'équilibre dans la solution, ils ont entrepris une étude photocolorimétrique par la méthode des mélanges continus. Dans certains cas, les déterminations photocolorimétriques ont montré que dans les solutions diluées des mélanges de composants, deux types de combinaisons peuvent éventuellement coexister. Dans d'autres cas, ils ont mis en évidence l'existence en solution précisément du type de combinaison n'ayant pas pu être obtenu par synthèse. Il en résulte donc que seules les conditions de synthèse déterminent l'obtention de l'une ou de l'autre des formes mentionnées.

Dans des travaux précédents [1] — [3], nous avons synthétisé une série de combinaisons complexes à partir de sels de différents éléments avec des anions organiques et de la benzidine. Parmi ceux-ci nous avons obtenu, dans le cas des sels de cuivre, trois types de combinaisons, à savoir:

I. $[CuBzd](ac)_2$ ac = formique, acétique, propionique, *n*-butyrique, isobutyrique, isovalérianique, *n*-caprylique.
II. $[CuBzd][Cu(ac)_4]$ ac = propionique, *n*-valérianique, *n*-capronique, *n*-caprylique.

III. $[H_2Bzd][Cu(ac)_4]$ ac = acétique, *n*-butyrique, *n*-valérianique, isovalérianique, *n*-capronique, *n*-caprylique.
Bzd = benzidine.

Nous avons exécuté les synthèses dans des solutions d'alcool éthylique 95%. Les couleurs de ces complexes sont différentes: certains d'entre eux sont verts, d'autres bruns, sans que ces couleurs soient spécifiques à l'une des formes indiquées ci-dessus.

Nous n'avons pas encore pu obtenir par synthèse les trois formes à partir du même sel de cuivre. Par exemple: à partir de $Cu(\text{acétique})_2$ nous avons séparé les Ire et IIIe formes, mais non la IIe; à partir de $Cu(\text{propionique})_2$ nous avons obtenu les Ire et IIe formes, mais non pas la IIIe forme, tandis que dans le cas du $Cu(n\text{-capronique})_2$ nous avons synthétisé les IIe et IIIe formes, sans pouvoir isoler la Ire forme.

En envisageant ces résultats sous l'angle de la statistique, on peut en tirer la conclusion que, bien que toutes les trois formes n'aient pas pu être obtenues à partir du sel de cuivre à même anion, cela ne signifie pas qu'elles ne peuvent pas exister dans la solution. Nous sommes amenés à supposer que les trois formes mentionnées peuvent se trouver à un moment donné en équilibre dans la solution, mais que, dans les conditions des synthèses, ne se sont séparées sous forme cristalline que celles qui avaient le produit de solubilité le plus petit, la séparation dépendant aussi de la concentration des solutions et d'autres conditions de synthèse (addition d'acide, température).

Afin de faire la preuve de cette supposition, nous avons songé à entreprendre une étude physico-chimique qui permettrait éventuellement de mettre en évidence l'existence dans les solutions de formes qui n'ont pas été isolées par voie de synthèse.

Etant donné que les solutions diluées des complexes signalés sont colorées, nous avons utilisé dans notre étude la méthode photocolorimétrique, en appliquant la méthode des mélanges continus (Job) avec des solutions isomolaires.

La benzidine n'étant pas soluble dans l'eau, l'étude photocolorimétrique a été effectuée dans des solutions alcooliques, comme dans le cas des synthèses de ces substances.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant: on préparait les sels de cuivre à partir de carbonate de cuivre et de l'acide organique correspondant, et avec les substances solides obtenues de la sorte on préparait des solutions alcooliques m/100 ou m/200. D'autre part, on préparait des solutions alcooliques de benzidine de la même molarité. Ces solutions étaient utilisées à la préparation des séries de mélanges continus. En général, nous avons fait 10 à 12 mélanges, dont les extinctions ont été mesurées avec un électrophotocolorimètre du type « Dr. Lange », modèle VII. Les mesures ont été effectuées à 24°C.

Etant donné que les solutions avaient une teinte vert-jaunâtre, nous avons constaté que l'on obtenait des absorptions maxima lorsqu'on travaillait avec le filtre violet BG_{12} qui correspond à une longueur d'onde égale approximativement à 400 $m\mu$. Afin d'obtenir des résultats aussi précis que possible, nous avons utilisé des cuves de 3 cm.

Les mesures exécutées au photocolorimètre doivent être faites assez rapidement, parce que, dans le cas de quelques-uns des systèmes étudiés, apparaît, au bout de 20 à 30 minutes, une légère opalescence en raison de la précipitation du complexe formé ou d'une hydrolyse du sel de cuivre.

Nous avons étudié les systèmes suivants:

1. Cu(acétique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique
2. Cu(acétique)$_2$ — Bzd(acétique)$_2$ — alcool éthylique
3. Cu(propionique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique
4. Cu(*n*-butyrique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique
5. Cu(*n*-valérianique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique
6. Cu(isovalérianique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique
7. Cu(*n*-capronique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique.

Les systèmes Cu(isobutyrique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique et Cu(*n*-caprylique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique n'ont pas pu être étudiés à cause de l'hydrolyse, et le système Cu(formique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique n'a également pas pu être étudié parce que le formiate de cuivre est très difficilement soluble dans l'alcool.

Nous fondant sur les mesures photocolorimétriques des mélanges continus, nous avons tracé, pour chaque système, la courbe d'extinction-concentration. Considérant dans une première approximation l'additivité avec la concentration, figurée par la ligne pointillée, nous avons représenté sur les mêmes graphiques les courbes des écarts à l'additivité. Ces dernières courbes passent par un maximum correspondant au rapport molaire des composants, et indiquent la composition du complexe formé dans la solution.

1. Pour le système Cu(acétique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique, obtenu avec des solutions m/100, le maximum de la courbe des écarts à l'additivité correspond au rapport 2Cu: 1 Bzd (fig. 1). Ce rapport indique la formation de la combinaison de IIe forme, qui n'a pas pu être isolée par voie de synthèse.

2. Ayant effectué l'étude du système Cu(acétique)$_2$ — Bzd (acétique)$_2$ — alcool éthylique dans des solutions m/100, le maximum de la courbe des écarts à l'additivité correspond au rapport 1 Cu: 1 Bzd (fig. 2).

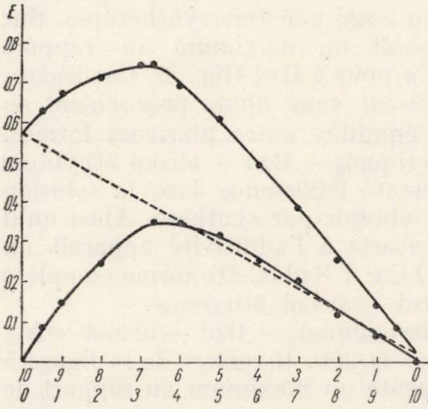


Fig. 1

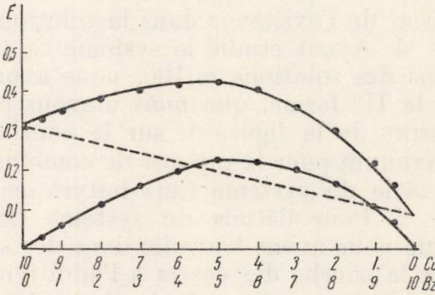


Fig. 2

Au rapport 1 Cu: 1 Bzd correspondent les Ire et IIIe formes, mais étant donné que nous avons travaillé avec de l'acétate de benzidine, il est à supposer que le maximum d'extinction est dû à la formation du complexe de la IIIe forme et non pas du complexe de la Ire forme. Tant la Ire que la IIIe formes ont pu être isolées par voie de synthèse. Nous mentionnons aussi que l'étude du système: Cu(acétique)$_2$ — acétate de sodium — alcool éthylique a révélé que la courbe extinction-concentration suit le tracé d'une droite presque parallèle à l'axe des concentrations. Par conséquent, elle ne permet de supposer la formation d'une combinaison d'ordre supérieur.

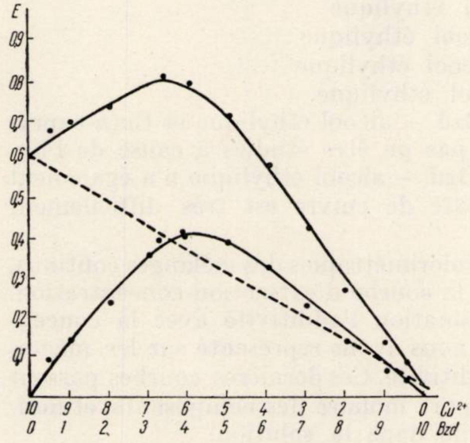


Fig. 3

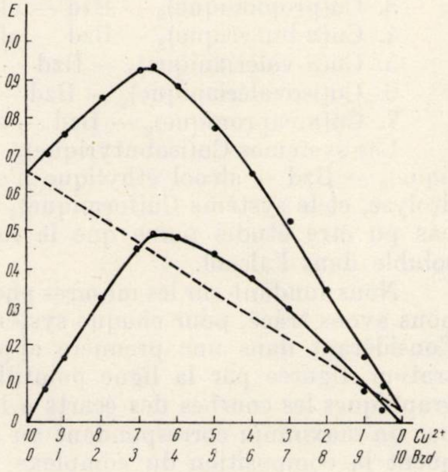


Fig. 4

3. L'étude du système Cu(propionique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique dans des solutions m/100 a révélé l'existence dans ces solutions du complexe de IIe forme, que nous avons d'ailleurs obtenu aussi par voie synthétique. Sur la courbe des écarts à l'additivité apparaît un maximum au rapport 1,87 Cu: 1,13 Bzd, c'est-à-dire environ 2 Cu pour 1 Bzd (fig. 3). Ces légères différences par rapport au calcul apparaissent sans doute précisément en raison de l'existence dans la solution d'un équilibre entre plusieurs formes.

4. Ayant étudié le système Cu (*n*-butyrique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique dans des solutions m/100, nous avons constaté l'existence dans la solution de la IIe forme, que nous n'avons pas pu obtenir par synthèse. Ainsi qu'il ressort de la figure 4, sur la courbe des écarts à l'additivité apparaît un maximum pour le rapport de combinaison 2 Cu: 1 Bzd. Cette forme complète la série du système Cu(*n*-butyrique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique.

5. Pour l'étude du système Cu(*n*-valérianique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique nous avons travaillé dans des solutions m/200. Il ressort de la figure 5 que la courbe des écarts à l'additivité présente un maximum au rapport de combinaison 2 Cu: 1 Bzd. Cette IIe forme a été obtenue aussi par voie synthétique. La Ire forme manque à la série et n'a pas pu être mise en évidence

par cette voie, pas plus que par synthèse, vraisemblablement en raison du fait qu'elle est moins colorée dans les conditions du travail.

6. L'étude du système Cu(isovalérianique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique a été abordée dans des conditions analogues à celles du système précédent. Ainsi qu'il ressort de la figure 6, à la différence de ce système, la courbe des écarts à l'additivité présente un maximum au rapport 1 Cu: 1 Bzd. Ce rapport correspond à la fois à la Ire forme et à la IIIe; ces deux formes ont été obtenues aussi à l'état libre. Comme nous n'avons pas travaillé en milieu acide, nous estimons que le maximum est fourni par la Ire forme et non pas par la IIIe forme.

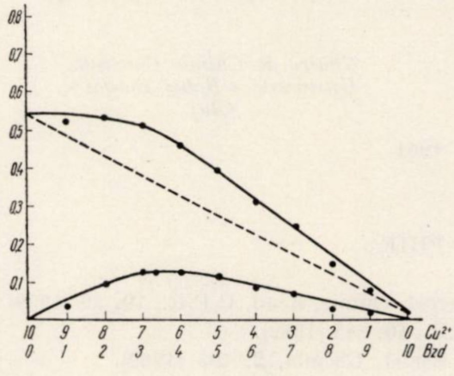


Fig. 5

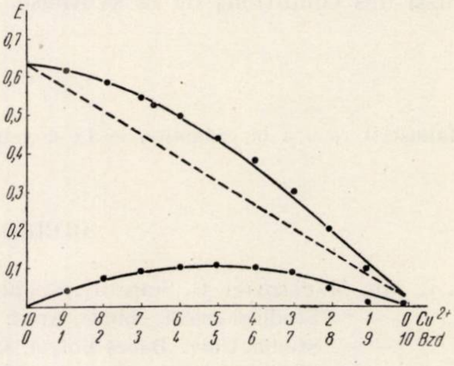


Fig. 6

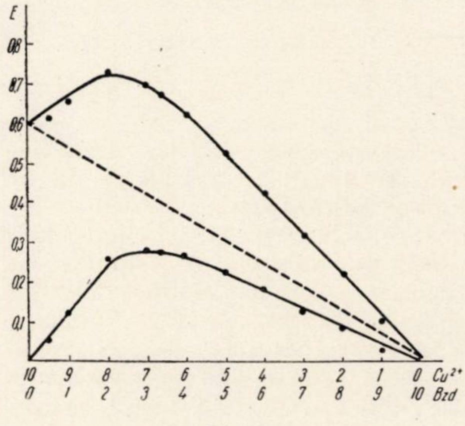


Fig. 7

7. L'étude du système Cu(n-capronique)$_2$ — Bzd — alcool éthylique n'a pas révélé l'existence de la Ire forme, qui manquait à la série. Dans la figure 7 la courbe des écarts à l'additivité présente un maximum au rapport de combinaison 2,1 Cu: 0,9 Bzd, c'est-à-dire pour environ 2 Cu: 1 Bzd. Ce rapport correspond à la IIe forme.

L'analyse des résultats obtenus permet de constater que dans deux des systèmes étudiés (1 et 4), la IIe forme a pu être mise en évidence dans la solution, et de la sorte la série des formes (I et III) obtenues par synthèse a pu être complétée.

Dans le cas des autres systèmes (2, 3, 5, 6 et 7), la forme des combinaisons identifiées par voie photocolorimétrique correspond à une des formes synthétisées. Dans ces systèmes nous n'avons pas pu identifier toutes les trois formes, mais seulement deux d'entre elles: I et II, I et III ou bien II et III.

En outre, dans les systèmes 3 et 7, les légères déviations des courbes des écarts à l'additivité peuvent s'expliquer par l'existence concomitante dans la solution de deux formes possibles, la Ire et la IIe par exemple.

Envisagés globalement, les résultats de l'étude photocolorimétrique confirment l'hypothèse initiale selon laquelle dans la solution chacune des trois formes de combinaison peut exister, mais que par synthèse il ne se sépare que celle dont le produit de solubilité est le plus petit, ce qui dépend aussi des conditions de la synthèse.

Chaire de Chimie Générale,
Université « Babeş-Bolyai »,
Cluj

Manuscrit reçu à la rédaction le 14 novembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovici, G. Schmidt, Studii şi cercet. chimie, Acad. R.P.R., **10**, 59 (1959)
2. — Studii şi cercet. chimie, Acad. R.P.R., **10**, 245 (1959).
3. — Studia Univ. Babeş-Bolyai, Cluj, Ser. I, Chemia, **2**, 103 (1960).
4. G. Spacu, Bull. Soc. Sci., Cluj, **3**, 285 (1927).

К ВОПРОСУ О КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАНАХ И ИХ ПРОНИЦАЕМОСТИ

АКАДЕМИК Е. МАКОВСКИЙ

Вопросы о появлении, эволюции и проницаемости клеточных мембран рассматриваются с точки зрения клеточного метаболизма и функциональных взаимоотношений между этими мембранами и структурным содержимым клеток.

Некоторое время в литературе по специальности ведется оживленная дискуссия о том, существуют ли клеточные мембраны. Сторонники мембранной теории считают, что проникание веществ в клетки и их выделение из клеток зависят прежде всего от проницаемости клеточных мембран, а остальные факторы играют лишь второстепенную роль. Противники мембранной теории считают, наоборот, что проникание в клетку и выделение веществ из клетки зависят главным образом от сорбционных свойств цитоплазмы, а проницаемость не играет никакой роли, так как — по их мнению — клеточных мембран не существует. Ввиду того, что каждый работающий в этой области исследователь пытается, для обоснования своего взгляда, привести наиболее убедительные теоретические и экспериментальные доказательства, до настоящего времени, в подтверждение каждой из этих двух противоположных теорий, собран богатый теоретический и практический материал; однако еще не пришли к решению этого интересного вопроса, столь важного для клеточной биохимии.

Вопрос наличия или отсутствия клеточных мембран, в смысле специального образования, отделяющего цитоплазму от окружающей среды, а также мембран, отделяющих различные внутриклеточные корпускулярные образования от цитоплазмы, принимает другой аспект и приводит к ряду новых выводов относительно проницаемости, если рассматривать его с точки зрения динамики функциональных отношений между клеточным содержимым и окружающей средой и соответственно — между содержимым внутриклеточных корпускулярных образований и цитоплазмой, в которой они находятся.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что по крайней мере в определенные моменты существования и эволюции, клетки и внутриклеточные корпускулярные образования кажутся заключенными как бы в тонкие сетки, состоящие из фибриллярных элементов. Так как ячеи этой сетки сравнительно велики, они пропускают в ту или другую сторону самые разнообразные молекулы и коллоидные мицеллы. Следовательно, подобные сетки нельзя рассматривать как настоящие мембраны и к ним не применимо понятие проницаемости. С другой стороны, можно утверждать, что роль этих сеток заключается в том, чтобы удерживать вместе известные структуры, обладающие строго определенными морфологическими и функциональными свойствами, и обеспечивать пространственное отграничение этих структур от других, обладающих другими свойствами.

Образование сеток обусловлено метаболической деятельностью клеток и эта деятельность, несомненно, способствует либо сохранению существующей сетки, либо образованию новых фибриллярных элементов, либо деградации и разрушению этих элементов, что может привести к исчезновению сетки. Легко понять последствия подобных процессов. В самом деле, если благодаря клеточному метаболизму образуются новые фибриллярные элементы, то это означает, что сетка становится все более густой и более толстой и что ее ячеи постепенно уменьшаются, превращаясь как бы в поры и извилистые каналы. Подобный процесс представляет собой постепенное превращение сетки в мембрану, проницаемость которой для различных химических соединений становится все меньшей и поведение которой в отношении этих соединений зависит не только от природы, строения и густоты сетки, но и от химических и физических свойств составляющих ее фибриллярных элементов. Следовательно, в определенных условиях сетки могут превращаться в настоящие мембраны — проницаемые, полупроницаемые и даже непроницаемые для различных химических соединений, причем эти мембраны не являются ни статическими, ни постоянными, а напротив, находятся в состоянии постоянного превращения, изменяясь в зависимости от происходящих в клетке метаболических процессов.

Природа вышеуказанных сеток и мембран также не остается всегда неизменной. Возьмем пример сетки, которая в определенный момент приходит в соприкосновение с двумя несмешивающимися жидкими фазами. В ячеях сетки немедленно появляются жидкие пленки, механические и физико-химические свойства которых зависят не только от природы этих двух жидких фаз, но и от природы сетки и величины ее ячей. Отсюда вывод, что подобное образование ведет себя как « жидкая мембрана» и что ее проницаемость зависит, между прочим, как от отношения коэффициентов растворимости соответствующих веществ в указанных двух жидких фазах и от сорбционных свойств фаз, так и от отношения частиц соответствующих веществ к собственной сетке. Допустим что ячеи сетки заполнены цитоплазмой. В этом случае происходит образование «живых мембран», свойства которых, включая и проницаемость, обусловлены преимущественно протеканием метаболизма в самой мембране, а также сорбционными способностями цитоплазмы и соответственно — содержимого внутриклеточных корпускулярных образований. Следовательно, путем взаимодействия с различными составными частями клеток, сетки и мембраны могут усложняться и приобретать новые свойства, причем проницаемость их сильно изменяется.

Следует отметить, что фибриллярные элементы могут обладать и свойством сокращаться. В этом случае их растяжение и сокращение приводят к изменению величины ячей сетки и толщины волоконец, из которых образованы сетки и мембраны. Отсюда следует, что биохимические процессы, происходящие в цитоплазме и во внутриклеточных корпускулярных образованиях, вызывая колебания pH, изменения энзиматического равновесия и концентрации макроэргических веществ, неорганических ионов и т.п., могут непосредственно влиять на сокращение фибриллярных элементов и, тем самым, на свойства соответствующих сеток и мембран.

Само собой разумеется, что клеточная проницаемость в отношении различных веществ изменяется в зависимости от создающегося положения. Если сетка становится более редкой или даже перестает существовать, тогда преобладающую роль начинают играть сорбционные свойства цитоплазмы и соответственно — содержимого вутриклеточных корпускулярных образований. Когда же сетка изменяется таким образом, что начинает проявлять некоторые свойства мембраны, тогда в явлениях проницаемости, помимо сорбционного фактора, начинают тем или иным образом участвовать и другие факторы, обусловленные наличием соответствующей мембраны. Понятно также, что поведение, динамика и эволюция этих сеток и мембран изменяются в зависимости от местных условий. Следовательно, природа, образование, строение и свойства различных участков сеток и мембран могут сильно различаться между собой даже в одной и той же клетке или внутриклеточном корпускулярном образовании и могут изменяться в различных и даже противоположных направлениях, в зависимости от эволюции метаболизма и других внутренних и внешних факторов соответствующих участков. Таким образом, вследствие этих обстоятельств не всегда возможно уточнить, имеем ли мы в определенном месте дело с сеткой или мембраной или нет, тем более, что появление и исчезновение сеток, а также их постепенное превращение в различные мембраны и наоборот происходит, вероятно, легко. Поэтому было бы предпочтительно использовать вместо двух терминов «сетка» и « мембрана» более общий термин« оболочка», который включает оба понятия.

Поведение клеточных оболочек, а также оболочек внутриклеточных корпускулярных образований зависит также и от взаимоотношений с цитоплазмой. Известно, что цитоплазма находится в непрерывном движении, что наблюдается, например, под микроскопом на объектах растительного происхождения или в фильмах, полученных путем микрокиносъемки культур животных тканей. Замечается не только наличие цитоплазматических токов внутри клеток, но и то, что цитоплазма двигаясь сжимает, толкает и перемещает внутриклеточные корпускулярные образования, ритмически надавливает на клеточные стенки и образует даже своего рода псевдоподии, которые втягиваются с тем, чтобы снова появиться в других точках клеточной поверхности. Из всего этого следует, что цитоплазма может обусловить более или менее ярко выраженные обратимые деформации оболочек, которые, благодаря их упругости, растягиваются под влиянием давления и утончаются, причем их ячеи расширяются и проницаемость изменяется. Подобные обратимые деформации оболочек, несомненно, сопровождаются изменениями расстояний между электрическими зарядами, изменениями толщины жидких пленок, возможно, существующих в ячеях и порах сетки, а также другими явлениями, которые, в свою очередь, могут изменять прохождение различных веществ сквозь оболочки. Это означает, что все факторы, влияющие на упругость оболочек и подвижность цитоплазмы, влияют также и на проницаемость оболочек.

Что касается веществ, проникающих в клетки и циркулирующих в них, то считается, что только когда молекулы, мицеллы и даже крупные частицы свободны, они могут проходить сквозь оболочку из окружающей среды в цитоплазму, из цитоплазмы во внутриклеточные корпускулы и обратно. Молекулы и мицеллы, фиксированные физически или химически на заключенных в оболочки структурах, не могут циркулировать между клетками. Способность структур удерживать молекулы или мицеллы зависит однако, от состояния этих структур и от происходящих в них явлений. Это означает, что материальный обмен между клетками и окружающей средой, а также между цитоплазмой и внутриклеточными корпускулярными образованиями зависит не только от проницаемости оболочек, не только от сорбционной способности цитоплазмы, но и от всего комплекса факторов, обусловливающих функциональное состояние внутриклеточных структур и, тем самым, их способность фиксировать и частично или полностью освобождать самые разнообразные вещества, находящиеся в клеточной среде.

Отсюда следует, что между структурами, заключенными в оболочки, и данными оболочками имеются тесные взаимоотношения. Метаболизм, физико-химическое состояние, степень развития и другие свойства и состояние клеток и внутриклеточных корпускулярных образований обусловливают природу, функциональное состояние и свойства оболочек, и наоборот. Эта взаимозависимость, основанная на возможности взаимных превращений, подчеркивает динамическое и функциональное единство между оболочками и структурным содержимым.

Таким образом, спор относительно наличия или отсутствия клеточных мембран теряет свое значение, если оболочки и разделяемые ими среды рассматривать диалектически, как образующие функциональное единство в постоянном движении и развитии, зависящем от метаболизма, и если взаимоотношения между данными оболочками и структурным содержимым рассматривать сквозь призму единства структуры и функции, как отражение принципа единства формы и содержания.

Институт биохимии Академии РНР
Бухарест

Представлена в редакцию 4 ноября 1961 г.

CONSIDERATIONS ON THE RESONANCE EFFECT OF SOME ELEMENTS BELONGING TO THE VIth GROUP OF THE PERIODIC SYSTEM

BY

A. MANGINI
(Bologna)

The author considers the conjugative effect exhibited by oxygen, sulphur and selenium. The difference found in the resonance effect of the hetero-atom in side chain and in cycle is correlated to the overlap integral between covalent and conjugated structures and to the formal charge distance in conjugated structures.

On the basis of aromatic substitutions [1], of other chemical evidences [2] and of physical properties, such as dipole moment [3], [4], resonance energy [4], bond length [5] and bond angles e.g. [6], etc. [7] the resonance or conjugative effect exhibited by oxygen, sulphur and selenium in the side-chain compounds such as

$$R-X-R' \qquad \begin{array}{l} X = O,\ S,\ Se \\ R = \text{unsaturated group} \\ R' = H,\ Alk \end{array} \qquad (I)$$

follows — according to Ingold (8) — the series

$$O > S \geqslant Se.$$

Thus the chromatic effect of these atoms in (I) — "ceteris paribus" — is expected to diminish along the same series. Surprisingly enough this is not observed, as shown by the data reported in table 1 (it is to be noticed that in (I) when $R = C_6H_5$, a third absorption band arises for $X = S$, Se interpreted as a transition $A_1 \rightarrow A_1^*$, while for X = O the absorption band arising from this transition is located in the neighbourhood of 220 mμ).

Table 1

U.V. absorption spectra of some oxygen, sulphur- and selenium-derivatives (λ maxima in mμ)

X	$CH_2=CH-X$ (λ max. in the longer wave region)	C_6H_5-X (spectr. at λ ⩾ 200)	$NO_2-C_6H_4-X-p$ (λ max. in the longer wave region)	$HOCO-C_6H_4-X-p$ (λ max. in the longer wave region)
H	175 [a]	~ 200 254	260	228 [m]
O^-	—	— —	400 [f]	—
S^-	—	— —	425 [f]	—
$O-CH_3$	195 [a]	222 271 [b]	305 [g]	249 [m]
$S-CH_3$	228 [a]	200 254 280 [a]	338 [h]	276 [m]
$Se-CH_3$	—	(~ 200) 248 266 [d]	350 [i]	270 [m]
$O-C_6H_5$	—	226 271—8 [e]	302 [e]	—
$S-C_6H_5$	—	200 251 277 [c]	337 [l]	—
$Se-C_6H_5$	—	(~ 200) 255 275 [d]	350 [i]	—

[a] E. A. BRAUDE, in RODD, Chemistry of Carbon Compounds, I, 89; Elsevier, Amsterdam, 1960; [b] H. E. UNGNADE, J. Am. chem. Soc., 75, 432 (1953): in cyclohexane; [c] G. LEANDRI, A. MANGINI, R. PASSERINI, Gazz. chim. Ital., 84, 3 (1954); [d] L. CHIERICI, R. PASSERINI, R.A.L. (VIII), XIV, 99 (1953); [e] A. CERNIANI, R. PASSERINI, G. RIGHI, Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 12, 114 (1954); [f] A. GILLAM, E. S. STERN, *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, Arnold, London, 1954; [g] A. BURAVOY et al., J. chem. Soc., 1952, 2310; [h] E. A. FEHNEL, M. CARMACK, J. Am. chem. Soc., 71, 2389 (1949); [i] L. CHIERICI, R. PASSERINI, R.A.L. (VIII), XV, 69 (1953); [l] A. MANGINI, R. PASSERINI, J. chem. Soc., 1952, 1168; [m] J. W. BAKER et al., Ib., 1952, 2831.

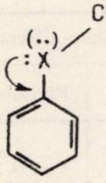
A conflict between chemical and physical properties of compounds (I) and their electronic spectra does not really exist, since the latter refer to excited states of the molecule, the former to the ground state.

V. B. calculations [9] furnish the explanation of this peculiarity: in the anisole and tio-anisole (II) the "weights" of the conjugate structures (III) contributing to the molecular state are shown in table 2 hereunder (the conjugate structures III are those arising by resonance effect of X-atom with the non-saturated group R in I: practically, their weight represents a measure of the resonance effect).

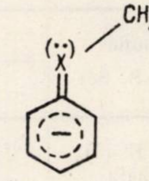
The weight of conjugate structure (III) being in the ground state greater in anisole than in tioanisole, the resonance effect of oxygen will be larger than that of sulphur; in the photo-excited state A_1^* the weight of conjugate structures (III) is greater in tio-anisole, so the series of the resonance effects will be reversed.

On the other hand, taking into consideration heterocyclic compounds, as furane and tiophene, it is well-known that the latter shows greater aromatic

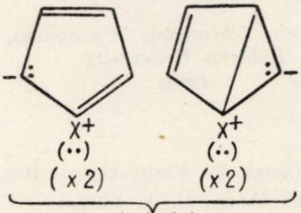
Table 2



(II ; ×2)



(III ; ×3)

<table>
<tr><td rowspan="3">Comp. (II)
X = O, S</td><td colspan="3">Weight % of III</td></tr>
<tr><td>Ground State</td><td colspan="2">Excited State</td></tr>
<tr><td>A_1</td><td>A_1^*</td><td>B_1^*</td></tr>
<tr><td>Anisole [9]
Tio-anisole [14]</td><td>33
26</td><td>14
73</td><td>1
6</td></tr>
<tr><td>
(IV) (b)</td><td colspan="3">Weight % of the conjugate structures (IV) in furane and tiophene, with participation of the hetero-atom<table><tr><td></td><td>Ground State</td><td>Excited State</td></tr><tr><td>X = O</td><td>35</td><td>22−25</td></tr><tr><td>X = S</td><td>53</td><td>75</td></tr></table></td></tr>
</table>

properties than the former: also the tiophene (and selenophene) U.V. absorption spectrum is shifted to the red with respect to furane

	Furane	Tiophene	(Selenophene)
Resonance energy (Kcal/mol)	15.8−22.2 [10]	$\sim$ 28 [10]	(> 22.2)
λ max, mμ (vapour phase, 0−0 band)	$\sim$ 210 [11]	$\sim$ 240 [12]	($\sim$ 240−260) [13]

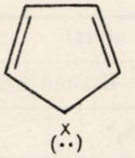
Therefore, in the heterocyclic series the resonance effect of S (and Se) is greater than O, both in the ground state and in the photo-excited state: V.B. method calculations [14] are in complete agreement with the experimental facts (Table 2).

Summarizing, we have the situation shown in Table 3 [15].

It is possible to show that the difference found in the two series (I), hetero-atom in side chain, and (V), hetero-atom in a cycle, is essentially to be correlated: *i)* to the overlap integral between covalent and conjugated structures

Anisole	0.21	Furane	0.31
Tio-anisole	0.13	Tiophene	0.35

Table 3

Compound ($X = O$, S, Se)	Resonance Effect	
	Ground State	Photo-excited State
R–X–R′ (I) (side chain)	$O > S \geqslant Se$	$O < S \leqslant Se$
 (V)	$O < S \leqslant Se$	$O < S \leqslant Se$

(therefore, the difference is much greater for the couple anisole/tioanisole than for the couple furane/tiophene, very near in value); *ii)* to the formal charge distance in conjugated structures, greater in (I) than in (V).

Industrial Chemistry Department,
Bologna University
Italy

Received for publication January 20, 1962.

REFERENCES

1. Van Hone, Bull. acad. Belg. **5, 37,** 98 (1928); T. Zincke, W. Frohneberg, Ber. dtsch. chem. Ges., **43,** 837 (1910); P.B.D. De la Mare, C. A. Vernon, J. chem. Soc., **1951,** 1764; W. Autenrieth et al., Ber. dtsch. chem. Ges., **39,** 4102 (1906).
2. Complete chemical bibliography reported by the Author in the paper *Sull'effetto di risonanza di alcuni elementi del VI gruppo periodico* (in press on Gazz. chim. Ital., 1962).
3. L. Chierici, H. Lumbroso, R. Passerini, C. R. Acad. Sci. Paris, **237,** 611 (1953).
4. H. Lumbroso, Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, **19,** 1 (1961).
5. W. Gordy, J. chem. Phys., **14,** 560 (1946); Toussaint, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, **13,** 111 (1946); **15,** 86 (1946); Bull. Soc. Chim. Belge, **54,** 319 (1945); O. Bastiansen, Tidds. Kr. Kem. Bergv. Met., **6,** 1 (1946).
6. R. J. Gillespie, J. Amer. chem. Soc., **82,** 5978 (1960).
7. J. W. Baker et al., J. chem. Soc., **1952,** 2831. See also [2].
8. C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry.* Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 75.
9. A. Mangini, C. Zauli, J. chem. Soc., **1956,** 4960.
10. G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry,* Whiley, New York, 1955, p. 99.
11. L. W. Pickett et al., J. Amer. chem. Soc., **73,** 4865 (1951).
12. G. Milazzo, Gazz. chim. Ital., **78,** 235 (1948); C. Zauli, private communication.
13. G. Milazzo, L. Paoloni, Gazz. chim. Ital., **82,** 576 (1952); C. Zauli, private communication.
14. A. Mangini, C. Zauli, J. chem. Soc., **1960,** 2210.
15. — Atti Accademia Scienze Bologna (XI), **7** (1960).

BEITRÄGE ZUR BIOCHEMISCHEN UNTERSUCHUNG DER ATHEROMATOSE

VON

I. MANTA und D. BEDELEANU

Von der Auffassung ausgehend, daß die Atheromatose eine Erkrankung ist, die einen komplexen Rahmen des Stoffwechsels angeht und deren biochemische Schädigungen an verschiedenen Stellen Änderungen hervorrufen können, legen die Verfasser in der Arbeit Untersuchungen aus folgenden Gebieten vor:

1. Humorale Änderungen bei Tieren mit experimenteller Atheromatose (Lipämie, Cholesterolämie, Elektrophorese, Aminosäurestickstoff, Gesamtstickstoff, Konzentration der Brenztraubensäure im Blute).
2. Aktivität einiger humoralen und Gewebeenzyme (Sorbitdehydrase, Hexokinase, Aldolase, CoA) sowie die des Kupfers bei Kaninchen mit Atheromatose und Vergleiche dieser Enzymänderungen mit jenen von Kranken mit Atheromatose, Diabetes und mit Assoziierung von Atheromatose-Diabetes.
3. Der Wert einiger Funktionsteste der Bauchspeicheldrüse (Traubenzuckerbelastungskurve, histochemische Untersuchung der Bauchspeicheldrüse, Studium der durch Glukoseüberschuß hervorgerufenen Insulinausschüttung) und der Leber (Bromsulfonphtaleinausscheidungstest).
4. Verteilung von Radiophosphor P^{32} in einigen Organen normaler und an experimenteller Atheromatose erkrankter Kaninchen.
5. Der Einfluß auf die experimentelle Atheromatose einiger therapeutischer Agenzien, wie Chlorpromazin und Eiweißhydrolysate (Casamin).

Die angeführten Untersuchungen liefern Angaben über die vielseitigen Stoffwechselstörungen bei Atheromatose, über die Festsetzung einiger gemeinsamer und unterschiedlicher Enzymschädigungen bei Atheromatose und Diabetes und deren Vergesellschaftung, sowie über die Untersuchung der Einwirkung einiger therapeutischer Agenzien und über die Aufstellung einiger Diagnosemethoden des klinischen Laboratoriums bei Atheromatose.

Die in verschiedenen Ländern ausgeführten statistischen Erhebungen deuten in den letzten Jahrzehnten auf eine Vermehrung der Atheromatose-Erkrankungen. Diese Tatsache wurde auch in der Rumänischen Volksrepublik von A. Moga [1] festgestellt, welcher zeigt, daß die Vermehrung der Herzerkrankungen arteriellen Ursprungs, — im Zusammenhang mit der Häufigkeit des Herzinfarktes betrachtet — sich um die Zeit des zweiten Weltkrieges bemerkbar macht u.zw., daß diese Krankheit nun nicht mehr ausschließlich bei Männern und in Berufen, in welcher die Hirnbeanspruchung vorherrscht, auftritt, sondern, daß sie jetzt auch Handarbeiter, sowie Frauen und Jugendliche befällt. Andererseits geht die besondere Rolle der biochemischen Untersuchungen für die Aufklärung der Ätiopathogenese dieser Krankheit aus den Literaturangaben hervor, einer Krankheit, die ihrem Charakter nach den Stoffwechsel weitgehend beeinflußt und deren biochemische Schädigungen an verschiedenen Stellen Änderungen hervorrufen können. Die dargelegten Betrachtungen, sowie die den im Gebiete der biologischen Wissenschaften arbeitenden Forschern gestellten Aufgaben, die Herz- und Gefäßkrankheiten tiefschürfender zu erforschen, haben uns veranlaßt, einige biochemische Aspekte im Rahmen der experimentellen und klinischen Atheromatose zu verfolgen u.zw. von der Auffassung ausgehend, daß die Atheromatose eine Krankheit des ganzen Organismus ist.

In unseren Untersuchungen wurden folgende Aspekte verfolgt:

1. Humorale Änderungen bei experimenteller Atheromatose.
2. Aktivität einiger humoraler und Gewebeenzyme.
3. Wert einiger Funktionsteste für die Bauchspeicheldrüse und die Leber.
4. Verteilung von Radiophosphor P^{32} in den Hauptorganen normaler und an experimenteller Atheromatose erkrankter Tiere.
5. Einfluß einiger therapeutischer Agenzien auf den Biochemismus der Tiere mit experimenteller Atheromatose.

Als Versuchsmodell dienten Kaninchen, bei denen die Atheromatose nach der Methode von Anitschikow durch eine von uns ausgearbeitete, hyperlipidische cholesterolierte Diät hervorgerufen worden war [2].

ERGEBNISSE

1. *Humorale Änderungen bei experimenteller Atheromatose.*

a) Die Bestimmung der Cholesterolämie und der Lipidämie — allgemein anerkannte biochemische Indikatoren — ergab bei den untersuchten Tieren bedeutend erhöhte Werte. Diese Bestimmungen, welche durch Serumtrübemessungen mit Phoreogrammen, — die charakteristische Änderungen aufwiesen, — und mit einer anatomisch-pathologischen Untersuchung (makro- und mikroskopisch) ergänzt wurden, sind ausgeführt worden, um das Einsetzen des atheromatösen Prozesses zu überprüfen. Gleichzeitig möchten wir hervorheben, daß die Tiere, die mit der von uns aufgestellten Diätkost ernährt waren, sich im Stadium einer gut installierten experimentellen Atheromatose befanden.

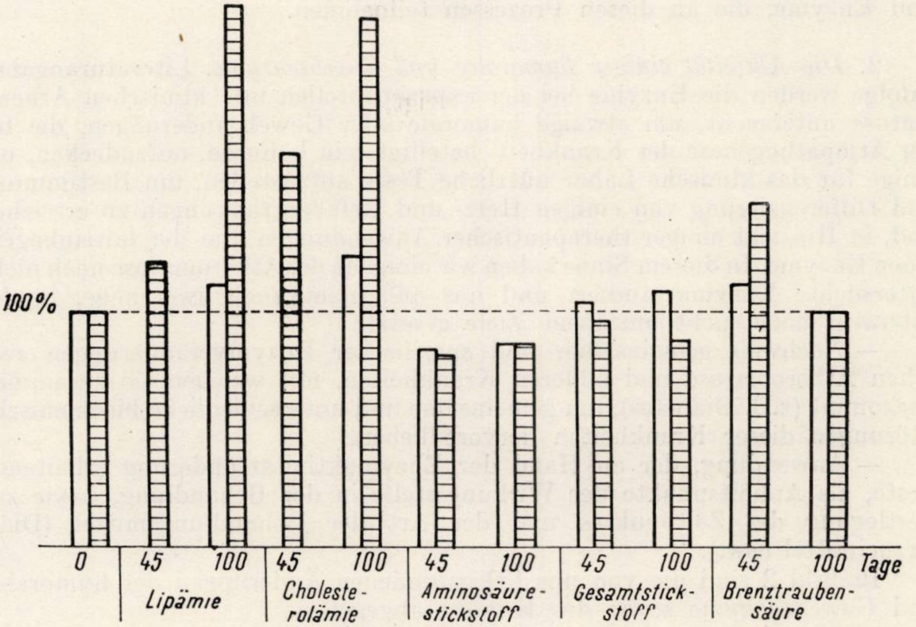


Bild 1. — Biochemische Änderungen bei mit Cholesterol gefütterten Kaninchen (gestrichelte Kolonne) und bei Vergleichstieren (leere Kolonne), im Vergleich zu den Anfangswerten (Kolonne 0).

b) Um den Eiweißstoffwechsel zu untersuchen, wurde die Gesamtaminoacidämie bestimmt, ohne jedoch bezeichnende Abänderungen festzustellen. Qualitative und quantitative Störungen einiger Aminosäuren voraussetzend und ihre besondere Rolle in der Atheromatose in Betracht ziehend, bleibt es auch weiterhin wichtig, dieses Problem von diesem Standpunkt aus zu betrachten [3]. Der von uns beobachtete bezeichnende Abfall des Gesamtstickstoffes steht im Einklang mit den Ergebnissen, die sowjetische Forscher [4] mit radioaktiven Isotopen (Methionin mit Radioschwefel) erhielten. Wir schließen uns ihrer Schlußfolgerung an, wonach die beobachteten Änderungen einen Teil der Kompensierungsreaktion des Organismus darstellen, welche innerhalb eines gewissen Zeitraums die Normalisierung der im Laufe dieser Erkrankung gestörten Stoffwechselprozesse sichern.

c) Die Brenztraubensäure, mit ihrer wichtigen Schlüsselstellung im Zucker-, Fett- und Eiweißstoffwechsel, weist nach 45 Tagen ein bedeutendes

Anwachsen auf, um dann nach 100 Tagen wieder auf den Normalwert zurücksinken. Diese Änderung gestattet uns, die Hypothese aufzustellen, daß die biochemischen Umwandlungen im Laufe der Entstehung der Atheromatose sich einander nicht gleich sind und daß Zeitabschnitte angenommen werden können, in denen verschiedene Ketten des Stoffwechsels beteiligt sind; diese Änderungen unterstützen auch die Auffassung einer komplexen Ätiopathogenese der Krankheit mit einer Umwandlung aller Grundstoffe und Enzyme, die an diesen Prozessen teilnehmen.

2. *Die Aktivität einiger humoraler und Gewebeenzyme.* Literaturangaben zufolge werden die Enzyme bei der experimentellen und klinischen Atheromatose untersucht, um etwaige humorale oder Gewebeänderungen, die bei der Ätiopathogenese der Krankheit beteiligt sein könnten, aufzudecken, um einige für das klinische Labor nützliche Teste aufzustellen, um Bestimmung und Differenzierung von einigen Herz- und Gefäßerkrankungen zu erreichen und, in Hinsicht einiger therapeutischer Anwendungen, die der miteinbegriffenen Enzyme. In diesem Sinne haben wir einige in der Atheromatose noch nicht untersuchte Enzyme studiert und uns außerdem auch zwei neue, in der Literatur noch nicht umrissene Ziele gesetzt.

— Nachweis gemeinsamer und spezifischer Enzymveränderungen zwischen Atheromatose und anderen Krankheiten, mit welchen sie zusammen vorkommt (z.B. Diabetes), um gemeinsame und unterschiedliche biochemische Störungen dieser Krankheiten hervorzuheben.

— Anwendung, der an Hand der Enzymaktivitätsänderung erhaltenen Teste, als Anhaltspunkte der Wirkungsstelle in der Behandlung, sowie zur Festlegung des Zeitpunktes und der Art der Behandlungsmittel (Diät, Arzneimittel usw.).

In Bild 2 sind die von uns [5] gefundenen Änderungen der humoralen und Gewebeenzyme sowie des Kupfers angegeben.

a) Eine bedeutende Änderung erfährt die Sorbitdehydrase, welche im Plasma aber auch in allen übrigen untersuchten Organen (Leber, Niere, Herz, Hirn) in sehr geringem Maße auftritt. Diese allgemeine Verringerung der Sorbitdehydrase lenkt die Aufmerksamkeit auf dieses bis jetzt nur in der Diagnose der Leberstörungen verwendete Enzym. In unseren, zusammen mit der Klinik ausgeführten Untersuchungen [6] ist diese Verringerung sowohl für die Kranken mit Atheromatose, als auch für die Diabetiker oder für jene, welche an beiden Krankheiten zugleich leiden, bezeichnend, und zeugt von einer gemeinsamen enzymatischen Unterlage, die ähnlich abweicht. Diese Bestimmungen können der Diagnose des klinischen Labors und der Überprüfung der Therapie dienen.

b) Die Hexokinasen erscheinen in den Nieren, im Herz und Hirn vermehrt und in der Leber verringert, was die Folgerung organspezifischer Enzymänderungen zuläßt.

c) Die Aldolasen weisen eine den Hexokinasen ähnliche Änderung auf (mit Ausnahme des Hirns). Man beobachtet einen Anstieg derselben in den roten Blutkörperchen und ein sehr bedeutendes Anwachsen im Plasma. Die klinischen Untersuchungen wiesen ein Anwachsen bei allen Gruppen (Atheromatosekranken, Diabetikern und Atheromatosekranken mit Diabetes) auf, u.zw. mit einem Maximum im Plasma bei jenen mit beiden Krankheiten; in den roten Blutkörperchen waren die Werte umgekehrt. Die Literaturangaben beziehen sich auf die Änderungen dieses Enzyms bei Herzinfarkt [7]. Die von uns festgestellten Änderungen gestatten im Falle der Vergesellschaftung von Atheromatose und Diabetes stärkere Änderungen im Vergleiche zu den an Atheromatose oder Diabetes Erkrankten oder zu den Versuchspersonen zu erkennen, was mit den biochemischen Komplikationen der assoziierten Krankheit in Zusammenhang zu bringen ist.

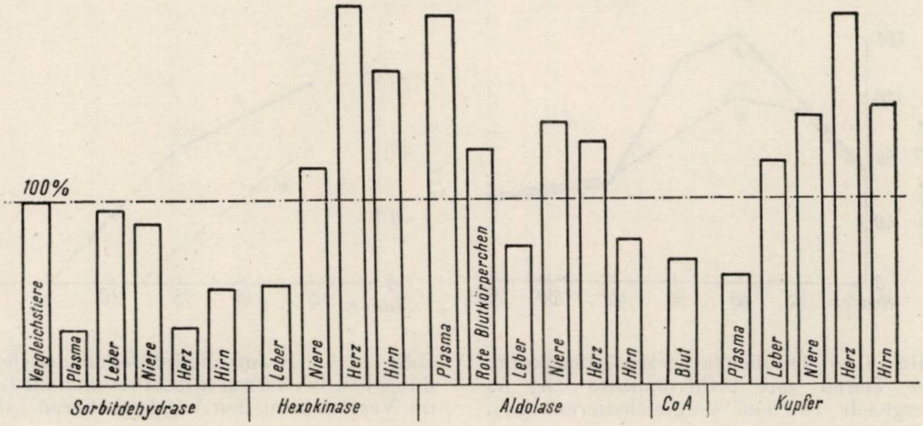


Bild 2. — Änderungen in der Aktivität einiger Enzyme und des Kupfers in den Organen von Kaninchen mit Atheromatose, im Vergleich zu den entsprechenden Organen der Vergleichstiere, die als 100%ig angesehen werden.

d) Das Acetylierungscoenzym (CoA), eines der wichtigsten enzymatischen Systeme in der Verwendung der „aktiven Essigsäure" bei Synthesen verschiedener Verbindungen, zeigt bei Tieren mit Atheromatose eine humorale Verringerung auf, was die Störung verschiedener Synthesen, an denen dieses Enzym teilnimmt, erklärt (Cholesterol, Fettsäuren, Phospholipide, Glykogen). Die von uns verzeichnete Verringerung steht mit der therapeutischen Anwendung des CoA in der chronischen Arteritis im Einklang [8]. Durch den Einfluß des CoA auf die Konzentration der Brenztrauben- und Milchsäure im Blut und durch die günstige Beeinflussung des Energieverbrauches im Sinne einer vorwiegenden Glykogen- und Phospholipidensynthese gegenüber von Cholesterol, erklärt sich die biochemische Grundlage dieser Behandlung.

e) Die Histaminasen weisen Änderungen in der Leber, den Nieren und dem Hirn auf und gereichen somit den Ansichten zur Stütze, wonach an der Hervorrufung von Atheromatose auch allergische Prozesse teilnähmen.

f) In Zusammenhang mit der Enzymaktivität wurde von den Spurenelementen das Kupfer untersucht, welches am Aufbau einiger Enzyme (Thyrosinase, Urikase, Ethylendehydrase) und bei der Zellatmung als aktiver Teil des Cytochroms *a* teilnimmt [9]. Es ist das Element, welches äußerst bezeichnende Änderungen aufweist: ein Anwachsen in allen untersuchten Organen; eine unsignifikante Vergrößerung im Plasma bei den Versuchstieren, ähnlich der von Kontrolltieren nach 45 Tagen, dagegen eine ausgeprägte Verminderung nach 100 Tagen, nämlich dann, wenn die gestörten biochemischen Prozesse sich vollkommen eingestellt haben. Die plasmatische Verminderung wird sowohl bei Atheromatosekranken, wie auch bei solchen, die an Atheromatose und Diabetes erkrankt sind, im Vergleich zu den Vergleichspersonen und den Diabetikern, beobachtet. Die von uns für die Atheromatose angedeuteten charakteristischen krankhaften Abänderungen stellen die Störungen in der Kette der Zellatmungsreaktionen und die Intervention der Spurenelemente in der Atheromatose zur Diskussion und gestatten für das klinische Labor die Einsetzung eines Differentialtestes zwischen Atheromatose und anderen Erkrankungen [10]. Dieser Test kann auch für die Erklärung des Wirkungsmechanismus einiger Arzneimittel von Nutzen sein.

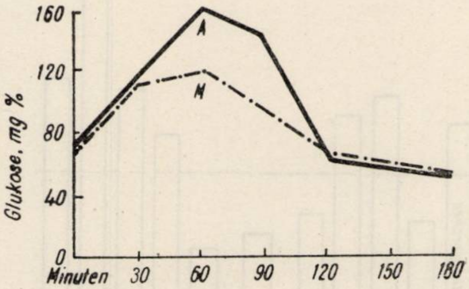


Bild 3. — Traubenzuckerbelastungskurve bei Tieren mit Atheromatose (*A*) im Vergleich zu den Vergleichstieren (*M*).

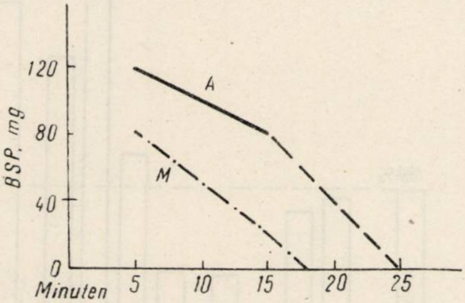


Bild 4. — Bromsulfonphthaleinausscheidungstest bei Tieren mit Atheromatose (*A*) im Vergleich zu den Vergleichstieren (*M*).

3. *Der Wert einiger Funktionsteste für die Bauchspeicheldrüse und die Leber.*

a) Da die Bestimmung des Blutzuckerspiegels bei Tieren mit Atheromatose keine statistisch charakteristischen Werte ergab, benutzten wir den Test der Glucosebelastungskurve, um Änderungen im Zuckerstoffwechsel aufzudecken, u.zw. besonders in bezug auf die Schnelligkeit der hormonalen Beantwortung der Bauchspeicheldrüse, wobei wir uns auf die häufige Vereinigung dieser Erkrankung mit Diabetes mellitus stützten [11]. Unsere in Bild 3 dargebotenen Ergebnisse zeigen den abgeänderten Verlauf der Traubenzuckerbelastungskurve bei Tieren, welche 3—12 Monate hindurch mit Cholesterol gefüttert wurden; man bemerkt, im Vergleich zu den Vergleichstieren, ein höher gelegenes Plateau und eine Verschiebung des Maximums, was eine krankhaft veränderte Antwort des neuroinnersekretorischen Regulierungssystems des Zuckerstoffwechsels anzeigt. Die laufenden Untersuchungen [12] bezwecken die nähere Untersuchung der Rolle der Bauchspeicheldrüse und der hormonalen Beantwortung, wofür anatomisch-histopathologische Untersuchungen der Bauchspeicheldrüse und Bestimmungen der Grundinsulinämie und der durch Zuckerüberschuß hervorgerufenen Insulinausschüttung unternommen worden sind.

b) Die makroskopischen Abänderungen der Leber bei Tieren mit Atheromatose veranlaßten uns, die Leberfunktion mit Hilfe des Bromsulfonphthaleinausscheidungstestes (B.S.F. Hepatic-Clearance) zu verfolgen. Die in Bild 4 dargestellte Kurve zeigt bei Tieren mit Atheromatose, im Vergleich zu den Vergleichstieren, eine deutliche Veränderung der Leberfunktion, was als Zeichen bedeutender Störungen an diesem Organ angesehen werden kann und im Einklang mit den von uns festgestellten enzymatischen Veränderungen steht.

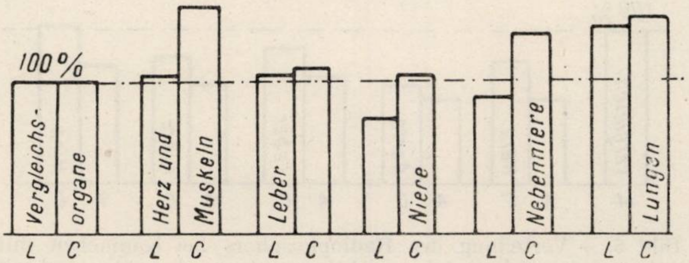


Bild 5. — Die Schwankungen der Gesamtlipide (*L*) und des Cholesterols (*C*) bei den mit Chlorpromazin behandelten, im Vergleich zu den nicht behandelten, an Atheromatose erkrankten Kaninchen (Vergleichstiere = 100%).

4. *Die Verteilung von Radiophosphor P^{32} in den Hauptorganen von gesunden und an experimenteller Atheromatose erkrankten Tieren* wurde von uns [13] durch die Verfolgung der Verteilung von injiziertem Radiophosphor P^{32} an solchen Tieren untersucht (Bild 6, Kolonne A). Man beobachtet eine verringerte Fixierung dieses Elementes in allen Organen der an Atheromatose erkrankten Tiere. Diese Tatsache stützt die Theorien bezüglich des gestörten Permeabilitätsgleichgewichtes und der Abänderungen der Intensität von Stoffwechselprozessen in den Organen von atheromatösen Tieren.

5. *Der Einfluß einiger therapeutischer Agenzien auf den Biochemismus der Tiere mit experimenteller Atheromatose.* Die Verabreichung von „Casamin“, eines von uns [14] hergestellten und untersuchten Eiweißhydrolysates, weist eine schützende Wirkung dieses Medikamentes auf, die mit Hilfe der Radiophosphorverteilung, in den verschiedenen Organen (Bild 6, Kolonne C) und durch Serumtrübemessungen und Bestimmungen der Lipämie und des Cholesterols bewiesen wurde. Die bei all diesen Proben erhaltenen Werte reihen sich bei den mit Eiweißhydrolysaten behandelten atheromatösen Tieren zwischen jene der unbehandelten und die der Vergleichstiere. Auf diese Art wird der Wert einiger im Eiweißhydrolysate enthaltener Aminosäuren für die Prophylaxe und Behandlung der Atheromatose wenigstens bewiesen.

Um den biochemischen Wirkungsmechanismus von Chlorpromazin, — einer Substanz mit komplexer Wirkung auf das Zentralnervensystem und auf den Stoffwechsel — zu klären, untersuchte einer von uns [15] den Einfluß dieses Arzneimittels auf die Verteilung der Lipide und des humoralen sowie des Gewebecholesterols bei Tieren mit experimenteller Atheromatose (Bild 5). Es wurde festgestellt, daß Chlorpromazin die Aortenwand und die mittleren Arterien der Milz (die einzigen von uns untersuchten) gegen Lipidinfiltration schützt und eine Abwanderung des Cholesterols nach verschiedenen Geweben und Organen (Lungen, Nebennierendrüse, Muskeln) hervorruft.

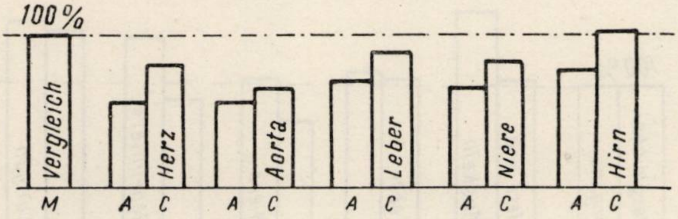


Bild 6. — Verteilung des Radiophosphors bei Kaninchen mit Atheromatose (*A*) und bei an Atheromatose erkrankten und mit Casamin (*C*) behandelten Kaninchen, im Vergleich zu den entsprechenden Organen gesunder Tiere (Vergleichstiere = 100%).

Medizinisch-Pharmazeutisches Institut,
Lehrstuhl für Biochemie,
Cluj

Eingegangen am 1. November 1961

LITERATUR

1. A. Moga, S. Hărăguş, I. Suciu, I. Orha, M. Butnaru, S. Căpîlna, Clujul Medical, **29**, *2*, 15—32 (1957).
2. I. Manta, D. Bedeleanu, L. Mureşanu, V. Gorun, Studii Cercet. Biochimie, Acad. R.P.R., **4**, *1*, 31 (1961).
3. I. Manta, D. Bedeleanu, S. Căpîlna, L. Mureşanu, V. Gorun, Comunicare la a III-a Sesiune ştiinţifică a I.M.F. Cluj, 1959.
4. M. G. Kriţman, M. V. Bavina, Anal. Rom.-Sov., Ser. med., **145**, 40 (1957).
5. I. Manta, D. Bedeleanu, L. Mureşanu, T. Lazăr, C. Bîcleşeanu, O. Bîrzu, Comunicare la a IV-a Sesiune ştiinţifică a I.M.F. Cluj, 1961.
6. I. Manta, D. Bedeleanu, L. Mureşanu, O. Bîrzu (Biochimie I.M.F.), P. Pitea, P. Missits (Medicala I Cluj) (Mitteilung).
7. Г. А. Раевская, Т. С. Сорес, Советская медицина, **12** (1960); Bul. Inf. St. I.R.S., Acad. R.P.R., *7*, 27 (1961).
8. M. Perrault, F. Kirsh, Bull. et mémoires Soc. Méd. des Hôpitaux de Paris, *31—32—33*, 1052 (1956).
9. S. Takemori, J. Biochem. (Japan), **47**, 382 (1960).

10. I. Manta, D. Bedeleanu, L. Mureşanu, V. Gorun, Zilele Farmaceutice ale Regiunii Cluj, 1960, S. 23.

11. A. Tausk, L'Hormone (Holland), **11,** *6*, 1 (1958).

12. I. Manta, D. Bedeleanu, T. Lazăr, D. Ionescu, (Mitteilung).

13. I. Manta, D. Bedeleanu, T. C. Lazăr, Letiţia Mureşanu, Studii cercet. Biochimie, Acad. R.P.R., **4,** *1*, 45 (1961).

14. I. Manta, D. Bedeleanu, C. Bîcleşeanu, M. Pîrvu, V. Constantinescu, Clujul Medical, **29,** *1*, 159 (1957).

15. St. Hărăguş, G. Uza, A. Rosenberg, D. Bedeleanu, A. Opincaru, Studii Cercet. Medicină, Acad. R.P.R., Cluj, **11,** *1*, 35 (1960).

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ КОЛЛОИДОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КОБАЛЬТА

Ю. Ю. МАТУЛИС и А. И. БОДНЕВАС

(Вильнюс)

Изучены катодная поляризация и внутренние напряжения кобальта при его электроосаждении из 1 н. растворов $CoSO_4$, имеющих разные значения pH и содержащих добавки коллоидов. Установлено, что в кислых растворах $CoSO_4$ первой электрохимической реакцией, начинающейся с момента включения тока, является разряд ионов водорода, а второй — выделение кобальта. Такая очередность процессов обусловливает возникновение мелкодисперсной гидроокиси кобальта в прикатодном слое. Показано, что наиболее сильное повышение катодной поляризации Co от добавок коллоидов происходит в области pH=1,5—2,5, где ионы Co^{++} разряжаются при максимальном перенапряжении, и наименьшее повышение потенциала поляризации вызывают коллоиды в районе минимума перенапряжения разряда ионов Co^{++}, который находится при pH=3,5. Установлено, что внутренние напряжения кобальтовых осадков изменяются в зависимости от pH раствора параллельно изменению катодной поляризации. Добавление борной кислоты к электролиту полностью выравнивает минимум катодной поляризации и внутренних напряжений кобальтовых осадков, появляющийся в области pH=3,5, и расширяет интервал действия коллоидов до pH=6. На основе полученных данных высказаны некоторые соображения о наиболее вероятном механизме процессов, происходящих в прикатодном слое при электроосаждении кобальта как из чистых растворов, так и растворов, содержащих борную кислоту и добавки лиофильных коллоидов.

Характерной особенностью современных электролитов для электроосаждения металлов является присутствие в их составе специальных поверхностно-активных добавок и коллоидов [1]—[3]. Они позволяют получать малопористые гальванопокрытия с гладкой, блестящей и повышенной твердости поверхностью [4], [5].

Механизм действия этих добавок весьма сложен [6]—[12]. Большинство авторов влияние коллоидов и других поверхностно-активных веществ объясняют их накоплением на границе фаз раствора с металлом и адсорбцией на поверхности катода. В особенности эти закономерности адсорбции наблюдаются для металлов более положительных, чем водород [13]—[16], так как действие добавок не осложняется побочными процессами, например, выделением водорода, и др. Иные условия действия добавок в электролитах, выделение металлов из которых протекает совместно с разрядом ионов водорода. В этих случаях сильно меняется pH раствора в прикатодном слое и тем самым создаются условия для образования основных солей и гидроокисей соответствующих металлов [17]—[20], которые могут сильно осложнять действие коллоидов и других поверхностно-активных добавок.

В предыдущих работах [21]—[23] на примере кадмия и цинка нами было показано, что действие коллоидов на катодные процессы в электролитах с разной степенью подкисления происходит не только путем их адсорбции на катоде, но также и путем их взаимодействия с образующимися в прикатодном слое золями основных солей и гидроокисей металлов. В этом отношении, как показали предварительные опыты [24], металлы группы железа, разряд которых происходит совместно с выделением водорода, могут быть перспективным объектом исследований.

В настоящей работе изложены результаты изучения катодного потенциала кобальта и внутренних напряжений кобальтовых осадков в зависимости от кислотности раствора и вводимых добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения катодного потенциала кобальта проводились по методике, изложенной в ранее опубликованной работе [21]. Аноды приготовлялись из платиновой жести, покрытой слоем кобальта, а катоды из латунных пластинок, которые перед каждым опытом также покрывались электрохимическим кобальтом. В качестве вспомогательного электрода применялся водородный полуэлемент, погруженный в 0,1 н. H_2SO_4. Все опыты проводились при 20° в 1 н. растворе сернокислого кобальта, приготовляемого из х.ч. перекристаллизованной соли. Изменения pH раствора от 1 до 6 проводились прибавлением серной кислоты и в некоторых случаях — соды. В отдельных опытах для буферирования растворов применялась борная кислота (32 г/л). Короткие импульсы тока осуществлялись механическим прерывателем [25].

Для определения внутренних напряжений кобальтовых осадков применялся контрактометрический метод. Расчет величины внутренних напряжений определялся по изгибу катода с применением следующей формулы [26]:

$$P = \frac{E \cdot d^2 \cdot z}{3 \cdot \rho \cdot l^2},$$

где E — модуль юнга, d — толщина пластинки, z — отклонение нижнего конца катода, ρ — толщина слоя осажденного кобальта, l — рабочая длина пластинки.

Принципиальная схема устройства для определения внутренних напряжений представлена на рис. 1. Электролизером служила узкая кювета, изготовленная из органического стекла, высотой 100 мм, длиной 100 мм и шириной 32 мм. В эту кювету помещался катод в виде латунной пластинки с рабочей поверхностью 90×10 мм и толщиною в 0,4 мм. Перед началом опыта одна сторона пластинки изолировалась тонким слоем чистого парафина. Пластинка верхним концом закреплялась вне раствора в зажиме к препаратоводителю СТ-12, с помощью которого можно было двигать катод в двух направлениях. Для удобства отсчета и во избежание ошибок, при измерении в условиях обильного газовыделения, от конца нижнего края катода отгибалась путем разреза тонкая стрелка, поверхность которой покрывалась пластмассой. Отклонение нижнего конца катода наблюдалось со дна сосуда при помощи металлографического микроскопа, объектив которого был направлен на конец этой стрелки.

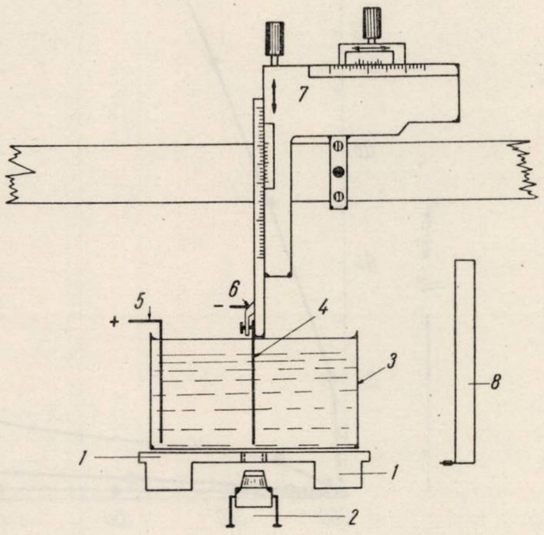


Рис. 1. — Принципиальная схема устройства для измерения внутренних напряжений осадков кобальта

1 — Столик металлографического микроскопа МИМ-7; 2 — объектив микроскопа; 3 — кювета; 4 — катод; 5 — анод; 6 — зажим катода; 7 — препаратоводитель СТ-12; 8 — вид катода со стороны.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение катодных процессов, протекающих при электроосаждении кобальта, осложняется отсутствием точных данных о распределении тока между двумя возможными процессами: разрядами ионов Co^{++} и H^{+} в разных условиях электролиза. Для решения этого вопроса вначале изучалась катодная поляризация кобальта при относительно низких плотностях тока в зависимости от pH раствора. Кривые, приведенные на рис. 2, показывают, что при более низких значениях pH первым катодным процессом является разряд ионов водорода. В менее подкисленных растворах, имеющих значение pH от 3,5 до 4,9, немедленно появляется предельный ток и потенциал катода смещается в отрицательную сторону примерно на 250 мв, где начинается явный разряд ионов кобальта.

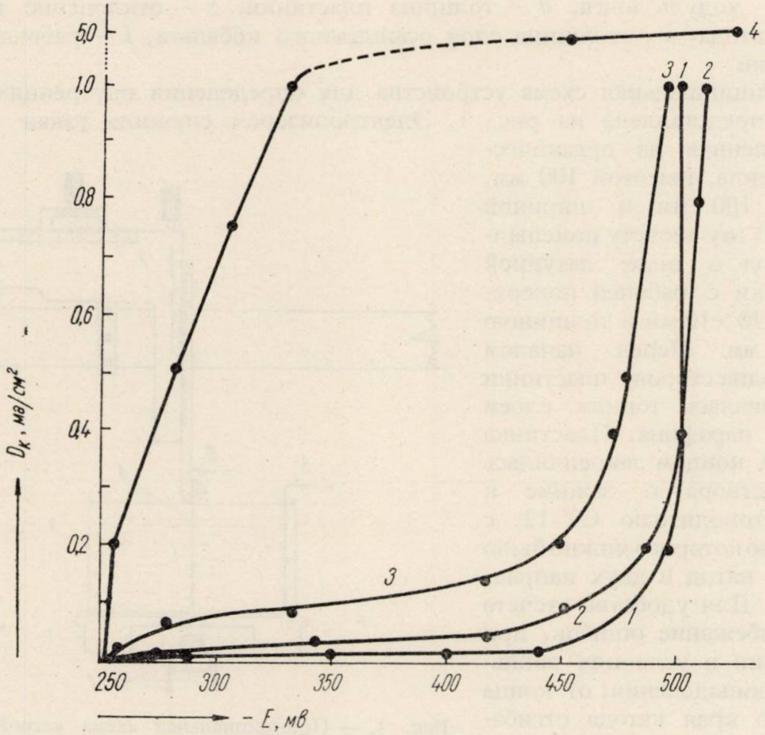


Рис. 2. — Кривые катодной поляризации в 1,0 н. растворе $CoSO_4$ с разной степенью подкисления; значение pH:

1 — 4,9; *2* — 3,5; *3* — 2,5 и *4* — 1,5.

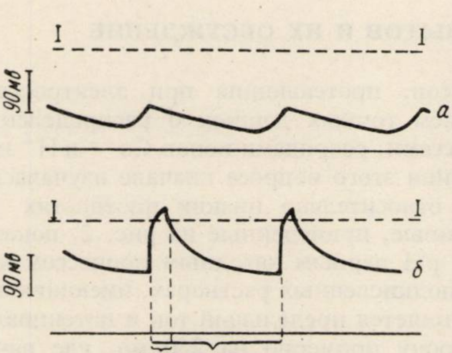


Рис. 3. — Изменения потенциала катодной поляризации, вызванные кратковременными импульсами тока в 1,0 н. растворе Co SO_4, pH которого = 2,5. Продолжительность каждого импульса примерно 0,0051 сек и перерыва — 0,05 сек. Сила импульсного тока на осциллограмме а—1 ма/см² и б—10 ма/см². Пунктирные линии 1 — 1 показывают уровень потенциала при пропускании соответствующей плотности тока без перерывов.

Та же самая очередность начала процессов разряда ионов водорода и кобальта наблюдается также и в случае применения вращающегося дискового кобальтового катода и при электролизе сернокислого кобальта коротким импульсным током. Для примера на рис. 3 представлена пара осциллограмм. Сопоставление осциллограмм а и б показывает, что при слабых импульсах тока, силою в 1 ма/см², процесс диффузии ионов водорода во время перерыва тока вполне успевает компенсировать убыль этих ионов в прикатодном слое. При пропускании более сильных импульсов тока, достигающих 10 ма/см², неизбежны концентрационные изменения ионов водорода в прикатодном слое, и потенциал немедленно подскакивает до уровня 1—1, т.е. до потенциала, вызываемого непрерывным током одинаковой силы, а затем более медленно повышается еще на 30—40 мв. Эта сверхполяризация напоминает пики пассивации, появляющиеся при включении тока, которые неоднократно обнаружены на некоторых других металлах в присутствии поверхностно-активных добавок [27], [28]. С быстрым истощением ионов водорода в прикатодном слое создаются условия для образования следов высокодисперсных окислов и гидроокисей, которые могут быть рассматриваемы в

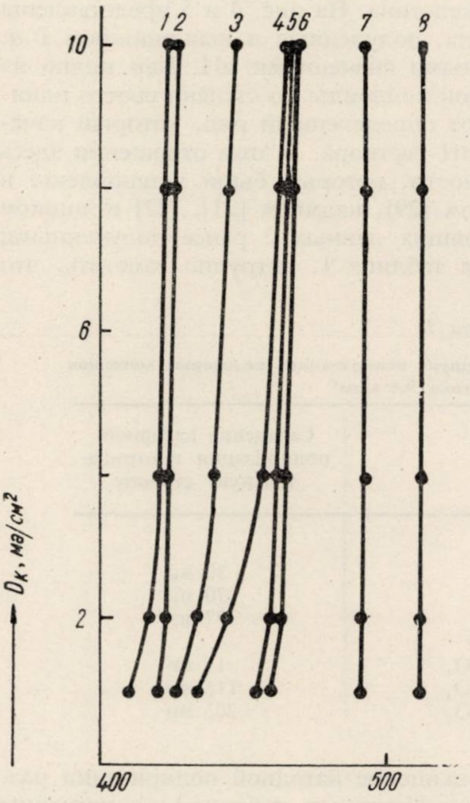


Рис. 4. — Смещение катодного потенциала кобальта в 1,0 н. растворе $CoSO_4$ при pH=4,7 в зависимости от добавок 1 г/л коллоидов

1 — Без добавок; 2 — пепсина; 3 — крахмала; 4 — декстрина; 5 — гуммиарабика; 6 — кровяного альбумина; 7 — пептона и 8 — желатины.

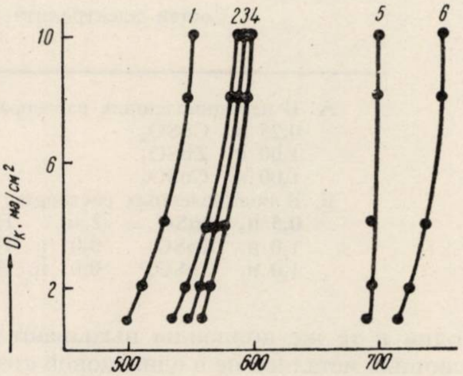


Рис. 5. — Такие же кривые, как на рис. 4, только в 1,0 н. растворе $CoSO_4$ при pH=2,5. Добавки 1 г/л:

1 — без добавок; 2 — крахмал; 3 — пепсин; 4 — декстрин; 5 — пептон; 6 — желатина.

качестве одной из причин высокого перенапряжения выделения кобальта на катоде и которые, по-видимому, в значительной степени обусловливают механизм действия различных добавок.

Действие коллоидных добавок на катодную поляризацию. В качестве добавок применялись следующие вещества: крахмал, декстрин, гуммиарабик, пепсин, пептон, кровяной альбумин и желатина. На рис. 4 и 5 представлены данные изменения катодного потенциала, полученные в неподвижном 1 н. растворе сернокислого кобальта с разными значениями pH. Как видно из кривых, примененные в качестве добавок коллоиды по степени своего влияния на катодную поляризацию образуют определенный ряд, который качественно сохраняется и при изменении pH раствора. В этом отношении здесь наблюдаются те же самые закономерности, которые были установлены в ранее опубликованных работах с оловом [29], кадмием [21], [22] и цинком [23]. Однако при сопоставлении настоящих данных с ранее полученными данными, часть которых приведена на таблице 1, нетрудно заметить, что одни и те же коллоиды вызывают повышение катодной поляризации различных металлов не в одинаковой степени. Например, добавка 1 г/л желатины вызывает повышение катодной поляризации олова на 15 мв, кобальта на 205 мв. По данным таблицы, приведенные металлы образуют следующий ряд: Sn < Cd < Zn < Co.

Таблица 1

Влияние добавок 1 г/л желатины на катодную поляризацию некоторых металлов при плотности тока 0,6 а/дм^2

Состав электролита	Смещение катодной поляризации в отрицательную сторону
А. В неподкисленных растворах:	
0,25 н. $CdSO_4$	30 мв
1,00 н. $ZnSO_4$	70 мв
1,00 н. $CoSO_4$	97 мв
Б. В подкисленных растворах:	
0,5 н. $SnSO_4$ 2 н. H_2SO_4	15 мв
1,0 н. $ZnSO_4$ 0,01 н. H_2SO_4	115 мв
1,0 н. $CoSO_4$ 0,01 н. H_2SO_4	205 мв

Однако, следует отметить, что металлы группы железа, в данном случае кобальт, имеют не только самую высокую катодную поляризацию, но еще отличаются и некоторыми другими особенностями. Так, например, З. А. Соловьева и О. А. Абраров [30], [31] обнаружили и обстоятельно изучили резкие изменения величины катодной поляризации, происходящие при электроосаждении кобальта и никеля с изменением значений pH от 1 до 6 в растворах, не содержащих добавок поверхностно-активных веществ.

Аналогичный ход кривых φ — pH наблюдается также и в присутствии коллоидов. При этом влияние коллоидов (протеинов) на катодную поляризацию в пределах значений pH от 1 до 2,5 значительно сильнее, чем в интервале pH = 3,5—4,7. Нам кажется, что такое своеобразное действие коллоидов является следствием разряда ионов водорода, который, как было показано, является первичным катодным процессом, начинающимся после включения электролизующего тока.

При электролизе $CoSO_4$ растворов с более низкими значениями pH непрерывно происходит разряд ионов водорода и сопутствующие ему процессы — подщелачивание раствора в прикатодном слое и образование мелкодисперсной гидроокиси кобальта. Часть этого золя растворяется при соприкосновении с более кислыми слоями раствора, а другая часть оседает на поверхность катода и ее пассивирует, что приводит к сильному повышению потенциала разряда ионов кобальта. Добавки коллоидов в этом интервале pH раствора стабилизируют высокую дисперсность гидроокиси кобальта на первоначальном уровне ее образования и предохраняют от коагуляции. Защищенные коллоидами от укрупнения частицы гидроокиси кобальта плотнее покрывают поверхность катода адсорбционной пленкой, сильнее ее пассивируют и больше повышают потенциал поляризации. Например, в случае желатины это повышение в интервалах pH раствора от 1,5 до 2,5 достигает более 200 мв.

Картина значительно меняется в менее подкисленных растворах. Хотя при их электролизе также происходит вторичный электрохимический процесс — разряд ионов H^+, однако относительная скорость его значительно снижена. В результате этого уменьшается скорость образования гидроокиси кобальта в прикатодном слое и слабее пассивируется катод, так как гидроокись успевает покрывать только самые активные центры непрерывно обновляющейся поверхности катода. Это в конечном итоге приводит, с одной стороны, к крутому снижению потенциала поляризации при определенном pH раствора, а с другой — к значительному уменьшению гидроокиси, включаемой в гальваноосадок металла, и снижению его микротвердости. С дальнейшим уменьшением концентрации водородных ионов в растворе наступает постепенный гидролиз кобальтовых солей во всей массе электролита, который вызывает некоторое повышение скорости образования гидроокиси кобальта также и в прикатодном слое. Пассивация катода вновь несколько усиливается. В связи с этим, при непрерывном росте pH раствора, потенциал катодной поляризации переходит через минимум и снова начинает медленно повышаться.

При снижении скорости образования гидроокиси кобальта в прикатодном слое одновременно снижается активность действия коллоидных добавок на потенциал поляризации. Как видно из рис. 6, добавки, например, 1 г/л желатины в растворе, значение pH которого равно 1,5, вызывают повышение потенциала поляризации примерно на 220 мв, а в растворе, pH которого 3,5, только на 95 мв. Любопытно отметить, что в области минимума катодной поляризации сильнее снижается активность только коллоидов белкового происхождения — желатины и пептона. Активность декстрина, как показывают кривые 1 и 2 на рис. 6, остается почти неизмененной. Это, по-видимому, объясняется снижением электрического заряда белковых частиц в связи с приближением pH раствора к их изоэлектрической точке.

Исходя из вышеизложенного, естественно было предполагать, что все факторы, стабилизирующие до некоторой степени концентрацию водородных ионов в электролите, должны снизить скорость образования золя гидро-

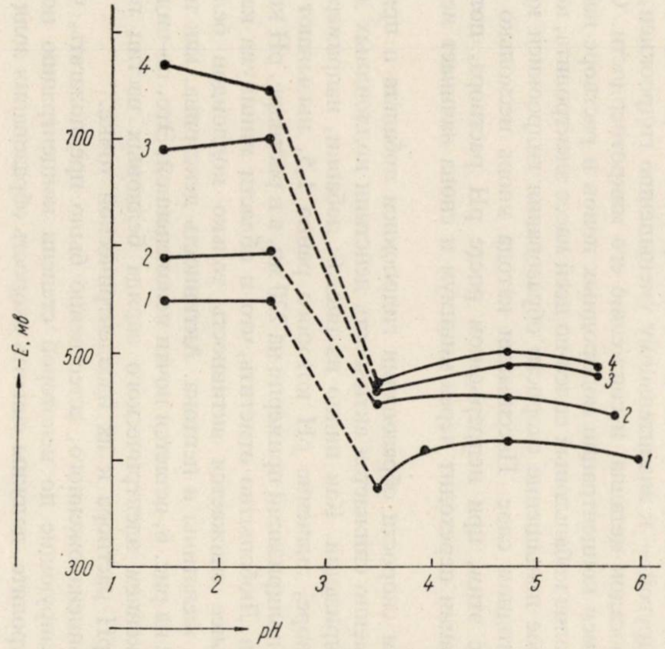


Рис. 6. — Зависимость катодной поляризации Co в 1,0 н. растворе $CoSO_4$ без добавок и с добавками от pH при плотностях тока в 1 а/дм².

1 – Без добавок; 2 — 1 г/л декстрина; 3 — 1 г/л пептона и 4 — 1 г/л желатины.

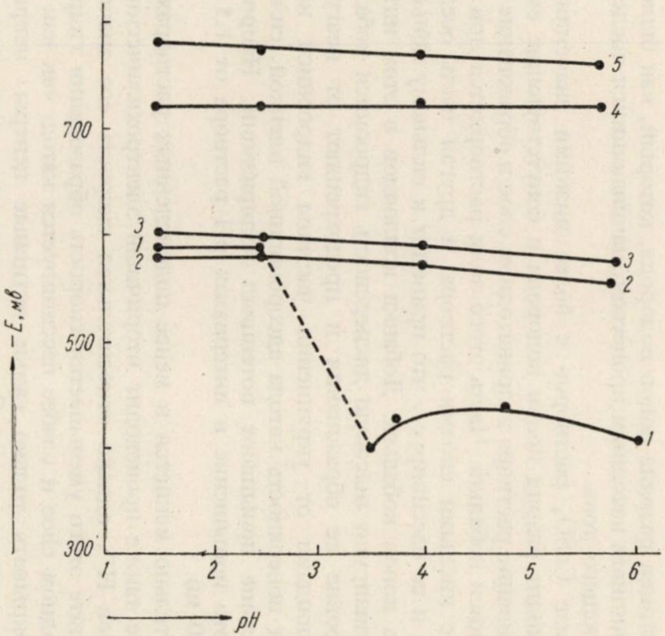


Рис. 7. — Зависимость катодной поляризации кобальта, установленной при плотности тока в 3 а д/м², от pH растворов 1,0 н. $CoSO_4$, содержащих добавки.

1 — Без добавок; 2 — + 0,5 моль/л H_3BO_3; 3 — + 0,5 моль/л H_3BO_3 + 1 г/л декстрина; 4 — + 0,5 моль/л H_3BO_3 + 1 г/л пептона и 5 — + 0,5 моль/л H_3BO_3 = 1 г/л желатины.

окиси кобальта в прикатодном слое и повысить степень его дисперсности. Вследствие этого должна повыситься и активность действия лиофильных коллоидов. Для проверки этого предположения мы воспользовались буферным действием борной кислоты, широко применяемой в гальваностегической практике.

На рис. 7 представлены кривые изменения катодной поляризации кобальта в зависимости от pH раствора, содержащего разные добавки.

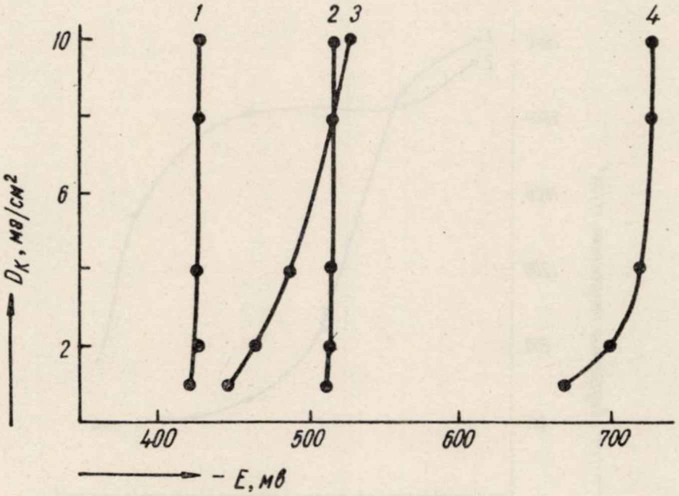


Рис. 8. — Влияние борной кислоты на смещение катодной поляризации, вызываемое добавками желатины. Основной раствор 1,0 н. $CoSO_4$.
1 — Без добавок; 2 — + 1 г/л желатины; 3 — + 0,5 моль/л H_3BO_3 и 4 — + 0,5 моль/л H_3BO_3 + 1 г/л желатины.

Сопоставление кривых 1 и 2 наглядно показывает, что при плотности тока в 3 а/дм² 0,5 моль/л борной кислоты полностью выравнивает минимум катодной поляризации, появляющийся в интервале pH = 3,5, и сильно повышает потенциал катода в области pH от 2,5 до 6. В присутствии указанного количества борной кислоты в растворе кривая зависимости потенциала поляризации от pH приобретает почти прямолинейную форму. Далее, кривые 4 и 5 показывают, что борная кислота во всей области pH от 1,5 до 6 сильно повышает смещение катодной поляризации, вызываемое добавками пептона и желатины.

Большое увеличение потенциала катодной поляризации, вызываемое добавками желатины в растворах, содержащих борную кислоту, по сравнению с раствором без добавок, особенно наглядно иллюстрирует рис. 8. В данном случае значение pH растворов одинаковое — около 4,2. Кривые 1, 2 и 4 показывают, что если 1 г/л желатины в растворе, не содержащем борной кислоты, вызывает в интервалах плотностей тока от 4 до 10 ма/см² увеличение катодной поляризации примерно на 87 мв, то при добавлении 0,5 моль/л H_3BO_3 потенциал поляризации смещается в отрицательную сторону более, чем на 300 мв. Аналогичным образом, хотя и в меньшей степени, борная кислота усиливает действие на потенциал поляризации кобальта и других белковых коллоидов.

Эти данные подтверждают, что борная кислота, тормозящая повышение pH раствора в прикатодном слое, тем самым повышает устойчивость гидроокисных золей. Не исключена также возможность образования в данном случае определенных химических соединений борной кислоты с гидроокисью кобальта [32].

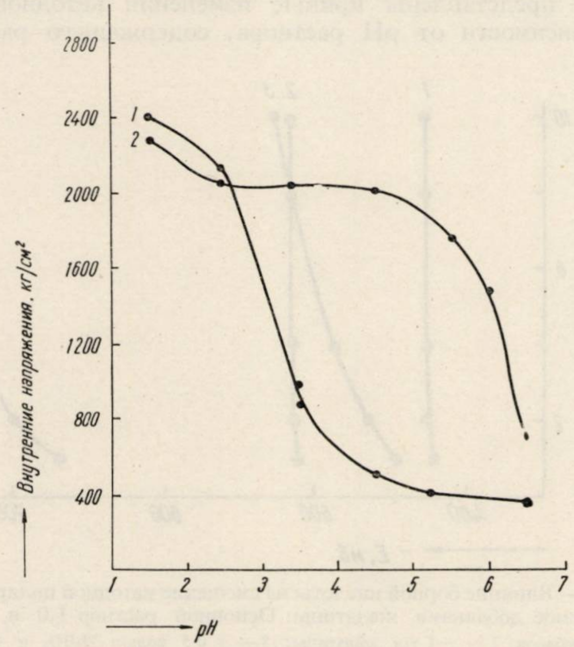


Рис. 9. — Зависимость внутренних напряжений кобальтовых осадков от pH раствора.
1 — 1 н. $CoSO_4$; 2 — 1 н. $CoSO_4$ + 0,5 моль/л H_3BO_3.

Внутренние напряжения кобальтовых гальваноосадков. Систематическое изучение влияния кислотности электролита на внутренние напряжения осадков кобальта показало, что и в данном случае проявляется определенная закономерность. Установленные этого рода кривые представлены на рис. 9 и 10. Как видно из рис. 9, внутренние напряжения кобальтовых гальваноосадков, полученных из чистого раствора сернокислого кобальта (кривая 1), резко меняются в интервале pH = 2,5—3,5. Наиболее высокие внутренние напряжения (2420 кг/см²) получены при pH = 1,5. При увеличении pH внутренние напряжения резко падают и при pH = 4,5 составляют только 380 кг/см². Следовательно, внутренние напряжения кобальтовых осадков изменяются от pH раствора в аналогичной зависимости, как и катодная поляризация. Это дает основание предполагать, что существует тесная взаимосвязь между этими двумя явлениями и факторы, влияющие на катодную поляризацию кобальта, соответственным образом также влияют и на внутренние напряжения. Одним из таких факторов, по-видимому, является гидроокись кобальта, непрерывно образующаяся в прикатодном слое.

По всей вероятности, гидроокись, попадая в осадок кобальта вместе с водородом, влияет на кристаллизацию осадка, изменяя параметры решеток кристаллов и их межкристаллические расстояния [33]. При значениях pH = 3,5 и выше скорость основного процесса — разряда ионов кобальта — является преобладающей. В результате этого образование гидроокиси кобальта в прикатодном слое сильно замедлено, его золь слабее пассивирует поверхность катода и меньше его частиц включается в осаждаемый металл, что приводит к крутому спаду как поляризации катода, так и к резкому уменьшению внутренних напряжений осадка. Кривая внутренних напряжений гальваноосадков существенно меняется при введении в электролит сернокислого кобальта борной кислоты.

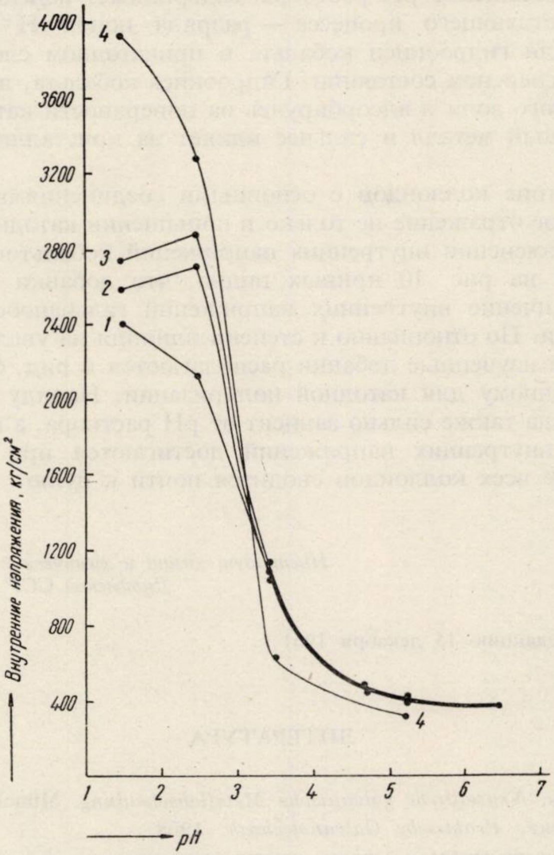


Рис. 10. — Зависимость внутренних напряжений кобальтовых осадков от pH раствора

1 — 1 н. $CoSO_4$; 2 — 1 н. $CoSO_4$ + 10 мг/л крахмала; 3 — 1 н. $CoSO_4$ + 10 мг/л декстрина; 4 — 1 н. $CoSO_4$ + 10 мг/л пептона.

Сопоставление приведенных кривых наглядно показывает, что 0,5 моль/л борной кислоты задерживает крутое падение внутренних напряжений в гальваноосадках примерно до pH $\approx$ 6. Этот факт, по аналогии с изменением катодной поляризации, может быть объяснен только тем, что борная кислота, замедляющая повышение pH раствора, задерживает падение относительной скорости сопутствующего процесса — разряда ионов H^+ и способствует образованию золя гидроокиси кобальта в прикатодном слое, стабилизируя его в высокодисперсном состоянии. Гидроокись кобальта, находясь в форме высокодисперсного золя и адсорбируясь на поверхности катода, легче попадает в осаждаемый металл и сильнее влияет на кристаллизацию гальваноосадка.

Взаимодействие коллоидов с основными соединениями в прикатодном слое находит свое отражение не только в повышении катодной поляризации, но также и в изменении внутренних напряжений кобальтовых осадков. Из представленных на рис. 10 кривых видно, что добавки всех коллоидов вызывают увеличение внутренних напряжений гальваноосадков, особенно в кислой области. По отношению к степени влияния на увеличение внутренних напряжений изученные добавки располагаются в ряд, соответствующий ранее установленному для катодной поляризации. Наряду с этим действие каждого коллоида также сильно зависит от pH раствора, а именно: наибольшие значения внутренних напряжений достигаются при pH = 1,5. При pH = 4 влияние всех коллоидов сводится почти к нулю.

Институт химии и химической технологии АН
Литовской ССР

Представлена в редакцию 15 декабря 1961 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gray-Dettner, *Neuzeitliche galvanische Metallabscheidung.* München, 1957.
2. W. Roggendorf, *Praktische Galvanotechnik.* 1958.
3. *Труды совещания по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов.* Вильнюс, 1957.
4. H. Baur, *Glanzzusätze für Elektrolyte zur galvanischen Metallabscheidung.* Jahrbuch der Oberflächentechnik, 14. Aufl., Berlin, 1958, стр. 246.
5. * * * Отдел патентов: Metal Finishing, *46—56* (1948—1958).
6. E. Raub, M. Wittum, Z. Electrochem., **46,** 71 (1940).
7. F. Denise, H. Leidheiser, J. Electrochem. Soc., **98,** 225 (1951).
8. C. Roth, H. Leidheiser, J. Electrochem. Soc., **100,** 533 (1953).
9. В. В. Михайлов, Успехи химии, **20,** 194 (1951).
10. H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen.* Berlin, 1954. стр. 210.
11. Ю. Ю. Матулис, Труды АН Литовской ССР, Б **2(18),** 53 (1959).
12. А. Т. Ваграмян, *Электроосаждение металлов.* Москва, 1950.
13. Ю. Ю. Матулис, А. И. Бодневас, Известия АН СССР, ОХН, **4,** 577 (1954).

14. L. Mandelcorn, W. B. Connell, W. Gauvin, C. A. Winkler, J. Electrochem. Soc., **99,** 84 (1952).
15. P. J. Hillson, Trans. Faraday Soc., **50,** 385 (1954).
16. А. Т. Ваграмян, ЖФХ, **14,** 1130 (1940).
17. D. J. Macnaughtan, A. W. Hothersall, Trans. Faraday Soc., **24,** 387, 497 (1928).
18. D. J. Macnaughtan, R. A. Hammond, Trans. Faraday Soc., **26,** 481 (1930); **27,** 633 (1931).
19. D. J. Macnaughtan, G. E. Gardam, R. A. F. Hammond, Trans. Faraday Soc., **29,** 729 (1933).
20. G. E. Gardam, D. J. Macnaughtan, Trans. Faraday Soc., **29,** 755 (1933).
21. Ю. Ю. Матулис, А. И. Бодневас, Труды АН Литовской ССР, Б **1,** 16 (1958).
22. А. И. Бодневас, Ю. Ю. Матулис, Труды АН Литовской ССР, Б **2,** 85 (1958).
23. А. И. Бодневас, Труды АН Литовской ССР, Б **4,** 111 (1959).
24. Ю. Ю. Матулис, Л. Ю. Валентелис, Труды АН Литовской ССР, *1 (24)*, 155 (1961).
25. А. И. Бодневас, О. К. Гальдикене, Ю. Ю. Матулис, Труды АН Литовской ССР, *2 (25)*, 199 (1961).
26. R. H. Barklie, J. J. Davies, The Engineer, **150,** 670 (1930).
27. А. Т. Ваграмян, *Электроосаждение металлов*. Изд. АН СССР, Москва. 1950, стр. 102.
28. О. К. Гальдикене, Ю. Ю. Матулис, Труды АН Литовской ССР, *2*, 71 (1958).
29. Ю. Ю. Матулис, А. И. Бодневас, Труды АН Литовской ССР, *3*, 35 (1955).
30. З. А. Соловьева, О. А. Абраров, ЖФХ, **30,** 1572 (1956).
31. З. А. Соловьева, О. А. Абраров, ЖФХ, **31,** 1235 (1957).
32. В. Ф. Бойко, ЖФХ, **32,** 270 (1958).
33. А. Т. Ваграмян, Ю. С. Петрова, *Физико-механические свойства электролитических осадков*. Москва, Изд. АН СССР, 1960.

RÔLE DES ENZYMES PECTIQUES DANS LE MÛRISSEMENT ET LA CONSERVATION DES FRUITS ET DES LÉGUMES

PAR

D. MOŢOC

On étudie la formation d'alcool méthylique par la fermentation et l'autolyse des fruits et des légumes sous l'action des enzymes pectiques. On montre que la proportion d'alcool méthylique, libre et facilement hydrolysable, ne dépend pas seulement du pH et de la teneur en pectine, mais aussi de la présence des enzymes pectiques et plus spécialement du rapport entre la protopectinase et la pectino-méthoxylase. On constate aussi que l'on peut établir le degré de maturation des fruits, et par conséquent le moment de leur plus grande valeur alimentaire, en déterminant leur teneur en alcool méthylique libre ou facilement hydrolysable.

Les substances pectiques sont des composés macromoléculaires, très répandues dans les fruits, les racines, les feuilles et les jeunes tiges.

Les substances pectiques ont été découvertes par Braconnot (1832) et étudiées par Frémy qui a établi que la substance fondamentale est insoluble dans l'eau et lui a donné le nom de pectose ou protopectine. Pendant la macération des fruits, celle-ci s'hydrolyse et se transforme en pectine soluble dans l'eau mais précipitant par l'alcool.

La constitution et la structure des substances pectiques ont été étudiées par de nombreux savants: Smolenski, Ehrlich, Henglein, Kertecz, Zaharov, etc.

On admet aujourd'hui, par suite de ces recherches, que la pectine est formée de chaînes linéaires d'acide d-galacturonique dextrogyre rattachées par des liaisons 1,4-β-glucosidiques ou 1,4-α-glucosidiques. Complètement hydrolysée par les acides, la pectine fournit de l'acide d-galacturonique, de l'alcool méthylique, de l'acide acétique, de l'arabinose lévogyre et de la d-galactose. Ces transformations peuvent avoir également lieu dans les plantes sous l'action de diverses enzymes. On connaît très bien à l'heure qu'il est, trois enzymes qui agissent sur les substances pectiques. Celle qui hydrolyse les groupements méthoxyliques de la molécule de pectine soluble, avec formation d'acide polygalacturonique et d'alcool méthylique, a été dénommée *pectase*, pectinestérase, pectineméthylestérase, pectinedéméthoxylase et pectolipase. Elle a été mise en évidence dans les plantes par Frémy et étudiée par Bertrand et Mallèvre, Fellenberg [1], Neuberg et ses collaborateurs [2], Mehlitz [3], Kertecz [4], Terevitinov [5] ainsi que par d'autres chimistes.

L'enzyme qui transforme l'acide polygalacturonique en acide monogalacturonique a été dénommée *polygalacturonase*, pectinase et pectolase. La dénomination de pectinase a été utilisée aussi pour les mélanges d'enzymes pectolitiques. Une troisième enzyme pectolitique, la *protopectinase*, hydrolyse la protopectine insoluble des parois cellulaires des plantes. Les enzymes pectolitiques sont largement répandues dans les plantes et elles jouent un grand rôle dans le métabolisme des substances pectiques pendant le développement des plantes. Ces enzymes sont également produites par de nombreuses espèces de bactéries et de moisissures. L'action de nombreux microorganismes pathogènes sur les plantes et consistant dans la macération des tissus est due aux enzymes pectiques sécrétées par ceux-ci. Le mûrissement des fruits coïncide avec la transformation de la protopectine en pectine soluble sous l'action de la protopectinase.

En dépit du grand nombre d'investigations, plus spécialement au sujet de la pectineméthoxylase, il y a encore des problèmes non élucidés. Ainsi, B. J. Braverman et A. Lifschitz [6] font remarquer que les déchets de fruits et légumes utilisés pour la fabrication de l'alcool éthylique et qui contiennent des quantités variables de pectine qui s'hydrolyse pendant la fermentation alcoolique, fournissent des quantités plus ou moins grandes d'alcool méthylique qui ne dépendent pas de leur teneur en pectine.

Ainsi, bien que les raisins contiennent de la pectine, les vins ne contiennent que des traces d'alcool méthylique, mais on a signalé aussi des vins qui renferment de grandes quantités d'alcool méthylique. Les pommes et les agrumes présentent un autre cas intéressant. Tandis que le cidre, qui provient de la fermentation du jus de pommes, contient de faibles quantités d'alcool méthylique, le jus d'agrumes en contient, après fermentation, des quantités considérables. Encore que la betterave à sucre contienne de grandes quantités de pectine, la plupart des produits alcooliques distillés provenant de la fermentation de la betterave ne recèlent que des traces d'alcool méthylique.

On peut faire des observations analogues en analysant la teneur en alcool méthylique des différents produits alcooliques obtenus à partir de fruits.

Les tableaux 1—7 permettent de constater que la teneur en alcool méthylique varie dans d'assez grandes limites, pour le même produit, fait ne pouvant être expliqué rien que par la teneur de la matière première en substances pectiques. Les données obtenues par nous au sujet de la formation d'alcool méthylique par l'autolyse de différents légumes nous autorisent à affirmer

Tableau 1

Alcool de céréales

Echantillon	Degré alcoolique	Alcool méthylique ml % d'alc. absolu
1	97,30	traces
2	96,70	,,
3	95,70	,,
4	96,25	0,15
5	96,20	moins de 0,1
6	96,10	traces
7	96,10	,,
8	95,50	,,
9	96,70	absent
10	89,85	traces
11	88,00	,,

Tableau 2

Alcool de vin

Echantillon	Degré alcoolique	Alcool méthylique ml % d'alc. absolu
1	96,80	0,12
2	96,65	0,22
3	96,60	0,13
4	96,43	0,25
5	96,70	0,10
6	92,50	0,15
7	44,30	0,20
8	42,10	0,15
9	39,20	0,10
10	84,30	0,20
11	77,80	0,20

Tableau 3

Vin de vigne européenne

Echantillon	Degré alcoolique	Alcool méthylique ml % d'alc. absolu
1	11,40	moins de 0,1
2	11,30	,,
3	12,40	,,
4	14,57	,,
5	12,40	,,
6	11,22	0,12
7	12,48	0,12
8	12,70	0,12

Tableau 4

Vin d'hybrides

Echantillon	Degré alcoolique	Alcool méthylique ml % d'alc. absolu
1	10,83	0,14
2	11,38	0,65
3	7,60	0,09
4	9,10	0,10
5	13,50	0,10
6	12,48	0,30
7	10,45	0,22
8	13,37	traces

Tableau 5

Eau-de-vie de marc

Echantillon	Degré alcoolique	Alcool méthylique ml % d'alc. absolu
1	29,47	0,10
2	46,80	0,25
3	47,10	0,20
4	47,20	0,25
5	46,40	0,25
6	30,20	0,30
7	29,90	0,25
8	24,80	0,30

Tableau 6

Eau-de-vie de marc de raisin

Echantillon	Degré alcoolique	Alcool méthylique ml % d'alc. absolu
1	24,40	0,30
2	35,10	0,30
3	42,80	0,20
4	40,00	0,10
5	48,90	0,40
6	44,70	0,25
7	40,20	0,75
8	58,20	1,25

Tableau 7

Eau-de-vie de prunes

Echantillon	Degré alcoolique	Alcool méthylique ml % d'alc. absolu
1	31,00	1,20
2	35,20	1,10
3	25,50	1,30
4	18,07	1,00
5	28,10	0,75
6	25,90	1,25
7	62,60	1,60
8	36,00	1,50

que la teneur en alcool méthylique ne dépend pas seulement du pH initial mais aussi de la quantité de pectase [7]. On peut tirer des conclusions semblables en ce qui concerne la teneur de certains fruits en alcool méthylique libre ou légèrement hydrolysable, pendant la période de maturité [8].

Les données consignées dans le tableau 8 permettent de constater que la teneur en alcool méthylique facilement hydrolysable diffère beaucoup selon les fruits, bien que la quantité d'alcool méthylique total en soit voisine. Tandis que pour les oranges, les abricots, les fraises et les pommes Jonathan la plus grande partie de l'alcool méthylique se trouve sous une forme libre ou facilement hydrolysable, elle est difficilement hydrolysable pour les autres fruits.

Tableau 8

Teneur en alcool méthylique de divers fruits

	Nature du fruit	Matière sèche g%	Alcool méthylique g% de matière sèche		Alcool méthylique hydrolysé, % du total
			total	hydrolysé	
1	Reinettes	19,29	0,362	0,207	57,2
2	Pommes London Peping	15,59	0,564	0,203	36,0
3	Pommes Jonathan	18,80	0,266	0,233	87,5
4	Cerises rouges	17,71	0,305	0,090	29,5
5	Bananes	24,71	0,315	0,194	61,5
6	Oranges	8,85	0,316	0,316	100,0
7	Citrons	29,70	0,203	0,040	19,7
8	Fraises	9,82	0,398	0,356	89,4
9	Abricots	19,75	0,263	0,253	96,2
10	Poires	18,44	0,408	0,260	63,6

En examinant les données du tableau 9, on constate que, sauf les pois, les légumes contiennent des quantités beaucoup plus grandes d'alcool méthylique total que les fruits, et des quantités bien plus faibles d'alcool méthylique libre ou facilement hydrolysable. Ce fait prouve que le métabolisme des

Tableau 9

Teneur en alcool méthylique de divers légumes

	Nature des légumes	Matière sèche g%	Alcool méthylique g% de matière sèche		Alcool méthylique hydrolysé, % du total
			total	hydrolysé	
1	Pois vert	28,41	0,242	0,088	35,95
2	Aubergines	6,72	1,071	0,558	52,10
3	Poivrons	9,05	1,209	0,241	19,99
4	Salade verte	5,98	1,099	0,460	41,85
5	Chou blanc	10,28	0,796	0,182	22,90
6	Épinards	10,87	1,035	0,287	27,70
7	Endives	6,25	0,952	0,220	21,11
8	Gombò	16,47	0,728	0,189	26,10
9	Courgettes avec fleurs	8,27	0,680	traces	0
10	Haricots verts	10,18	0,982	0,336	34,24

substances pectiques des légumes et, probablement, la structure de ces substances, diffèrent de ceux des fruits. Il existe aussi des légumes, tels les courgettes et les poivrons, qui contiennent des quantités extrêmement faibles d'alcool méthylique facilement hydrolysable.

Tableau 10

Formation d'alcool méthylique

a) par autolyse

Légumes	Pois	Aubergines	Poivrons	Chou blanc	Épinards	Endives	Courgettes
pH initial	4,5	5,1	4,3	7,1	7,0	4,3	7,1
Alcool méthylique total mg% matière sèche	242	1071	1209	796	1035	952	680
b) par hydrolyse % du total							
Durée							
24 heures	81,81	60,78	28,56	23,74	38,84	25,21	66,66
3 jours	83,63	78,15	51,37	35,13	44,44	54,62	88,90
7 jours	87,27	84,03	74,27	45,81	63,96	73,53	95,50

Les données figurant au tableau 10 indiquent que la formation d'alcool méthylique par autolyse est indépendante du pH initial.

Les observations de J. Z. Kertecz selon lequel la déméthoxylation purement enzymatique a lieu à un pH optimum de 6,5, et de B. J. Braverman et A. Lifschitz qui affirment que ce pH serait de 7,1, n'ont pas été confirmées dans les cas étudiés par nous. I. H. Phaff et A. M. Joslyn [9] ont montré que la transformation complète de l'acide polygalacturonique en acide monogalacturonique dépend du degré d'estérification de l'acide polygalacturonique. Si ce degré est élevé, l'acide polygalacturonique est difficilement attaqué par la polygalacturonase. Si on soumet à l'action de la polygalacturonase deux pectines ayant un degré de méthoxylation différent, on constate que la pectine faiblement méthoxylée est entièrement hydrolysable tandis que la pectine qui a un degré de méthoxylation élevé s'hydrolyse difficilement.

Les résultats obtenus par nous au sujet de la formation d'alcool méthylique par hydrolyse enzymatique des matières pectiques nous autorisent à affirmer qu'il existe une relation entre l'action de la pectineméthoxylase et de la protopectinase, à savoir: les pectines n'ayant pas subi de transformation sous l'action de la protopectinase sont plus difficilement attaquées par la pectineméthylase. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les fruits parvenus à maturité physiologique et l'ayant dépassée contiennent une plus grande quantité d'alcool méthylique facilement hydrolysable que les légumes, ces derniers n'ayant pas atteint la maturité physiologique au moment de leur consommation. On constate également que les fruits bien mûrs ainsi que les légumes assez mous, qui ont par conséquent subi l'action de la protopectinase, renferment une plus grande quantité d'alcool méthylique facilement hydrolysable.

P. Jacquin et J. Tavernier [10], étudiant l'évolution de la pectine et de la pectinase pendant le mûrissement des pommes, ont constaté qu'avant mûrissement complet des fruits le moût ne contient pas de pectine, et son activité estérasique est nulle. A pleine maturité, le contenu du moût en pectine atteint le maximum et l'activité estérasique est très importante. Lorsque le fruit a dépassé la maturité, l'activité estérasique est maximum et la teneur en pectine soluble baisse. Nous avons trouvé que la variation de la viscosité du moût caractérise la maturation des fruits.

Etudiant les processus biochimiques qui ont lieu pendant la conservation de certaines variétés de pommes, nous avons constaté que la teneur maximum en pectine des pommes coïncide avec le moment du maximum de qualité du fruit au point de vue alimentaire, et que la variation du contenu de ces fruits en alcool méthylique donne des indications sûres au sujet de leur degré de maturation [11].

Des résultats différents quant à la teneur en alcool méthylique de certaines boissons alcooliques s'expliquent par le fait que les fruits n'ont pas toujours eu le même degré de mûrissement. Les pectines qui n'ont pas subi l'action de la protopectinase donneront par hydrolyse des quantités insignifiantes d'alcool méthylique. Il existe donc un rapport entre l'action de la protopectinase et de la pectineméthoxylase qui détermine la teneur en alcool méthylique facilement hydrolysable et le degré de maturation des fruits.

Institut Polytechnique de Galatz

Manuscrit reçu à la rédaction le 30 octobre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. Th. Fellenberg, Biochem. Z., **85,** 45 (1918).
2. C. Neuberg et collab., Biochem. Z., **179,** 459 (1926); **188,** 222 (1927); **190,** 232 (1927); **197,** 491 (1928).
3. A. Mehlitz, Biochem. Z., **221,** 217 (1930).

4. J. Z. Kertecz, Food Research, **3,** 481 (1938); J. Bibl. Chem., **121,** 589 (1940).
5. F. V. Terevitinov, Plant. Physiol., **18,** 308 (1943).
6. B. J. Braverman, A. Lifschitz, *Citrus products*. New York, 1949.
7. D. Moţoc, M. Moţoc, El. Stancu, Die Kulturpflanze, **1,** 193 (1956).
8. D. Moţoc, M. Dimitriu, D. Georgescu, Sesiunea ştiinţifică I. P. G., mars 1958.
9. I. H. Phaff, A. M. Joslyn, Wallenstein Labs. Commun., **10,** 39 (1947), cité par L. A. Underkofler, *Industrial Fermentations*, 1954.
10. P. Jacquin, J. Tavernier, Ind. alim. et agr., **73,** 161 (1956).
11. D. Moţoc, L. Muşetescu, Sesiunea ştiinţifică I.S.E., avril 1961.

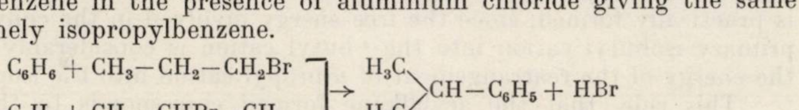
KINETIC *VERSUS* THERMODYNAMIC CONTROL IN FRIEDEL-CRAFTS ALKYLATIONS OF THE AROMATIC NUCLEUS

BY

C. D. NENITZESCU
MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R. P. R.

Isomerizations of alkyl groups, observed in Friedel-Crafts alkylations of aromatic rings, are of two kinds. Some take place in the alkylating agent before interaction with the aromatic compound, other isomerizations involve the finite reaction product, subsequent to the alkylation. The latter are brought about only by moist aluminium chloride and are equilibrium reactions; the former are kinetically-controlled reactions promoted by other catalyst too such as sulphuric and hydrofluoric acids, boron fluoride, ferric chloride, *etc.*, which are unable to isomerize phenyl-alkanes or saturated hydrocarbons.

Shortly after the discovery of the alkylation of aromatic nuclei by alkyl halides in the presence of aluminium chloride (Friedel and Crafts, 1877), G. Gustavson observed [1] that *n*-propyl and isopropyl bromide react with benzene in the presence of aluminium chloride giving the same product, namely isopropylbenzene.



$$\left.\begin{array}{l} C_6H_6 + CH_3-CH_2-CH_2Br \\ C_6H_6 + CH_3-CHBr-CH_3 \end{array}\right] \rightarrow \begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array}\!\!>CH-C_6H_5 + HBr$$

More recent observations [2] showed that in fact in this reaction a mixture of *n*-propyl- and isopropylbenzene is formed in relative amounts 60/40 at −6°C and 40/60 at 35°C [2], while according to other authors [3] the proportion is 34/66 and practically does not vary between −18°C and 80°C. Benzene alkylation with *n*-butyl halides leads to a similar mixture of 1- and 2-butylbenzene [2], but no *t*-butylbenzene is formed as previously believed [4].

On the other hand benzene alkylation with isobutyl halides leads exclusively to *t*-butylbenzene [2].

An explanation of these isomerizations was afforded by the observation that alkyl halides rearrange under the influence of aluminium chloride [5]:

$$\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2Br \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-CHBr-CH_3}$$

It was proved by the rearrangement of *n*-propyl chloride to isopropyl chloride in the presence of deuterium chloride with aluminium chloride as catalyst that such reactions do not proceed through hydrogen chloride elimination and readdition [6]. It is today plausible and generally accepted that halide isomerizations occur in the organic cation formed by complexation of the alkyl halide with the aluminium halide, therefore they represent typical Wagner-Meerwein-Whitmore rearrangements:

$$\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2X + AlX_3 \rightleftarrows CH_3-CH_2-CH_2^{+} \quad AlX_4^{-}}$$

$$\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2^{+} \quad AlX_4^{-} \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 \quad \overset{-}{AlX_4^{\,}}}$$

$$\mathrm{CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 \quad AlX_4^{-} \rightleftarrows CH_3-CHX-CH_3 + AlX_3}$$

Owing to the large stability difference between primary, secondary and tertiary carbonium ions, as shown by measurements of ionization potentials [7] and by various kinetic methods, it is expected that the isomerization of carbonium ions should proceed irreversibly towards the formation of the most stable ions:

$$\overset{+}{R}_{\mathrm{prim}} \rightarrow \overset{+}{R}_{\mathrm{sec}} \rightarrow \overset{+}{R}_{\mathrm{tert}}$$

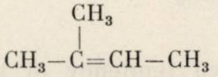
It may be therefore anticipated that in aromatic alkylations the arylalkane formed will correspond to the most stable carbonium ion which may arise from the alkylating agent. The formation of *n*-propylbenzene along with isopropylbenzene in the alkylation of benzene with *n*-propyl chloride is explained simply by the very plausible hypothesis that the rearrangement of the *n*-propyl carbonium ion is not an instantaneous reaction, or in other words that it requires an activation energy, and therefore that this ion may react with benzene before isomerization to the isopropyl carbonium ion. In confirmation of this explanation, the replacement of benzene in the above reaction by a more reactive aromatic hydrocarbon, mesitylene, results in a proportion of 91 per cent *n*-propylmesitylene while under the same conditions benzene yields only 28 per cent *n*-propylbenzene [8].*) On the other hand in the alkylation of benzene with isobutyl halides only *t*-butyl benzene is practically formed, since the free energy involved in the conversion of the primary isobutyl cation into the *t*-butyl cation is considerably greater than the energy of the rearrangement of *n*-propyl cation into the isopropyl cation.

This rule, that the arylalkane formed corresponds to the carbonium ion of maximum stability originated from the alkylating agent, has numerous exceptions. It was observed long ago that different arylalkanes are obtained when the alkylating agent and the catalyst are varied. A typical example is provided by alkylations with alcohols instead of alkyl halides. Thus from the condensation of benzene with *n*-propyl or neopentyl alcohol in the presence of aluminium chloride, *n*-propylbenzene, respectively neopentylbenzene, are formed, both having a primary carbon atom bound to the aryl ring [9]. On the other hand, one and the same alkylating agent gives with benzene different products when the catalyst is varied. Usually phenylalkanes with the side-chain apparently less rearranged are paradoxically formed when the catalyst is stronger and the reaction temperature more elevated.

---

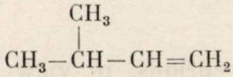
*) Smoot and Brown [8] interpret these results as implying a bimolecular reaction by nucleophilic attack of the aromatic hydrocarbon on the alkyl halide activated by the aluminium halide. We intend to discuss this mechanism in a future paper.

The following alkylating agents, all possessing an isopentane skeleton, yield according to literature data the same reaction product, namely *t*-amylbenzene (I), in the presence of the catalyst and at the temperatures specified under each formula.

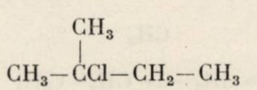
A.

$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$

H_2SO_4 96%; 5° [10]

HF; 0° [11]

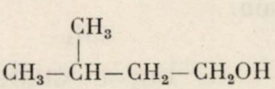
B.

$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$

H_2SO_4 96% [2]

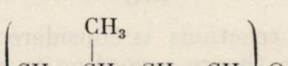
C.

$CH_3-CCl(CH_3)-CH_2-CH_3$

$AlCl_3 \cdot CH_3NO_2$ [12]

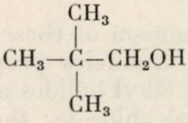
$FeCl_3$; HF; 20° [12]

D.

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$

H_2SO_4 80%; 65° [2]

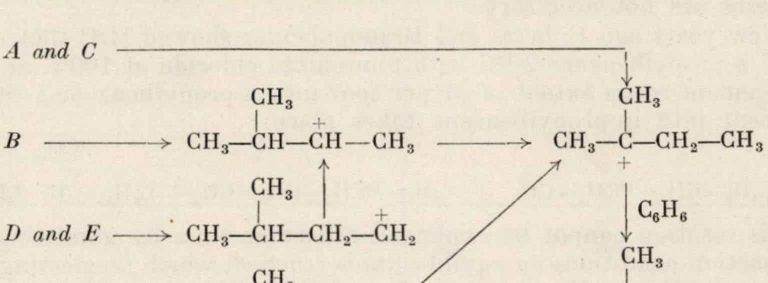
E.

$(CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2)_2O$

BF_3; 150° [13]

F.

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2OH$

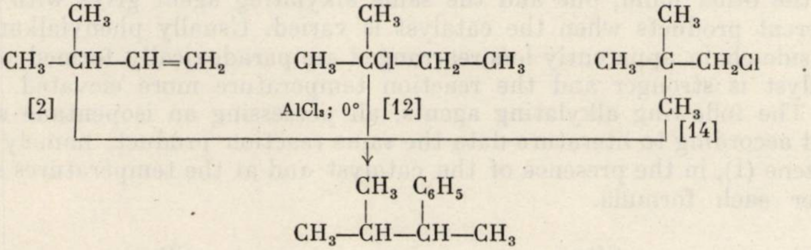
H_2SO_4 80%; 65° [14]

As it can be seen, in these reactions the rule of the formation of the cation with maximum stability (in this case the *t*-amyl cation produced by isomerization of the initially formed carbonium ions) is obeyed:



(I)

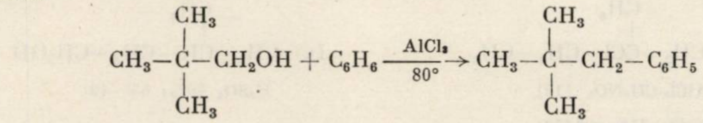
However, the following reactions proceed against the rule of the cation with maximum stability since in all cases 2-methyl-3-phenylbutane (II) is formed. In all these cases the catalyst is aluminium chloride at low temperature (0°C):



$$\mathrm{CH_3{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2}\ [2],\quad \mathrm{CH_3{-}CCl(CH_3){-}CH_2{-}CH_3}\ [12],\quad \mathrm{CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2Cl}\ [14]\ \xrightarrow{\mathrm{AlCl_3};\ 0^\circ}\ \mathrm{CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(C_6H_5){-}CH_3}$$

(II)

More curious, in view of the well-known tendency of the neopentyl cation to rearrange to the *t*-amyl cation, is the condensation of neopentyl alcohol with benzene which occurs without apparent rearrangement of the side-chain.

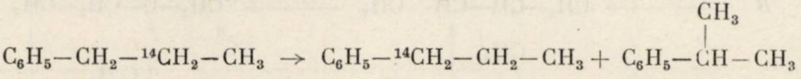


$$\mathrm{CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2OH + C_6H_6 \xrightarrow[80^\circ]{AlCl_3} CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C_6H_5}$$

(III)

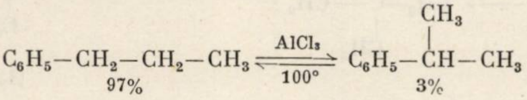
The mechanism of these alkylation reactions is considered "at present obscure" [15]. Baddeley proposed [16] a theory according to which tertiary and secondary alkyl halides are interconvertible in the presence of aluminium (and zirconium) chloride; the alkylation at a secondary carbon atom would prevail since it could be assumed (contrary to kinetic measurements [17]) that this reaction would be more rapid. In order to explain that some catalysts give however normal reactions, the *ad-hoc* explanation was advanced that "the instability and reactivity of an alkyl cation are determined not only by its structure, but also by its environment". In fact, such hazardous hypotheses are not necessary.

A few years ago Roberts and Brandenberger showed [18] that on treatment of *n*-propylbenzene-2-^{14}C with aluminium chloride at 100°C an isotopic rearrangement to an extent of 31 per cent into *n*-propylbenzene-1-^{14}C and of 3 per cent into isopropylbenzene takes place:



$$\mathrm{C_6H_5{-}CH_2{-}{}^{14}CH_2{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5{-}{}^{14}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + C_6H_5{-}CH(CH_3){-}CH_3}$$

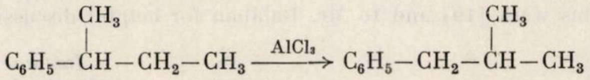
This reaction cannot be explained otherwise than by admitting that in these reaction conditions an equilibrium is reached, which (neglecting isotopic rearrangements) may be formulated as follows [19]:



$$\underset{97\%}{\mathrm{C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3}} \xrightleftharpoons[100^\circ]{\mathrm{AlCl_3}} \underset{3\%}{\mathrm{C_6H_5{-}CH(CH_3){-}CH_3}}$$

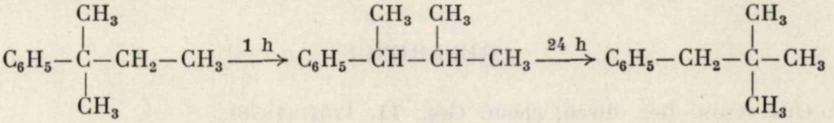
This interpretation was confirmed by the treatment of isopropylbenzene with aluminium chloride at 100° leading to the same equilibrium mixture [19].

Analogous transformations were observed with *s*-butyl-benzene which is converted into isobutylbenzene



$$C_6H_5-\overset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-\overset{CH_3}{CH}-CH_3$$

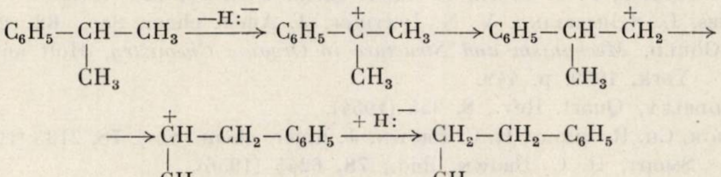
Similarly *t*-amylbenzene is converted in mild conditions into 2-methyl-3-phenylbutane and in more drastic conditions into neopentylbenzene [19].



$$C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{1\ h} C_6H_5-\overset{CH_3}{CH}-\overset{CH_3}{CH}-CH_3 \xrightarrow{24\ h} C_6H_5-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$$

The products of these isomerization reactions are identical with the products of "anomalous" alkylations, their phenyl group being bound to a primary carbon atom, and not to a tertiary, respectively secondary, carbon atom as required by the rule of the intermediate carbonium ion with maximum stability.

These compounds are formed from the "normal" reaction products in an isomerization subsequent to the Friedel-Crafts alkylation and independent of it. This isomerization brought about by aluminium chloride, only when moist [20], is wholly analogous to the isomerization of alkanes and cycloalkanes in the presence of moist aluminium chloride [21]. It was proved that this catalyst, which probably acts under the form of the complex acid $H[AlCl_3OH]$, causes the elimination of a hydride ion from saturated hydrocarbons yielding an organic cation which then rearranges [22]:



$$C_6H_5-\underset{CH_3}{CH}-CH_3 \xrightarrow{-H:^-} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{+}{C}}-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-\underset{CH_3}{CH}-\overset{+}{CH_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{CH_3}{\overset{+}{CH}}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{+H:^-} \underset{CH_3}{CH_2}-CH_2-C_6H_5$$

Only moist aluminium chloride can bring about such an elimination of hydride ion and this is the reason why only in reactions employing this catalyst "anomalous" reactions are observed. All other catalysts used in Friedel-Crafts alkylations, like H_2SO_4, HF, BF_3, $FeCl_3$ and even aluminium chloride whose activity was depressed by complexation with nitroderivatives ($CH_3NO_2 \cdot AlCl_3$) yield only "normal" reaction products, in which the rule of the carbonium ion with maximum stability is respected.

In short, in Friedel-Crafts alkylations of the aromatic nucleus two different types of isomerizations of the entering alkyl group may occur: (i) alkyl isomerization in the alkylating agent, before alkylation of the aromatic hydrocarbon, and (ii) isomerizations in the finite alkylated product. The former isomerizations are kinetically-controlled reactions, in which the alkyl carbonium ion is trapped by the aromatic compound in rapid reactions soon after it was formed, the latter ones are thermodynamically-controlled equilibrium reactions.

Thanks are due to Mrs. Ileana Necşoiu and Mrs. Alice Glatz for performing the experiments to this work [19] and to Mr. Balaban for helpful discussions.

Institute of Chemistry
of the Academy of the R.P.R.,
Bucharest

Received for publication, December 5, 1961

REFERENCES

1. G. Gustavson, Ber. dtsch. chem. Ges., **11**, 1251 (1878).
2. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, J. org. Chem., **5**, 253 (1940).
3. R. M. Roberts, D. Shiengthong, J. Amer. chem. Soc., **82**, 732 (1960).
4. O. N. Calloway, Chem. Rev., **17**, 327 (1935); D. V. Nightingale, ibid., **25**, 329 (1939).
5. A. Kekulé, G. Schrötter, Bull. Soc. Chim. **34**, 485 (1879).
6. L. M. Nash, T. I. Taylor, W. v. E. Doering, J. Amer. chem. Soc., **71**, 1516 (1949).
7. D. P. Stevenson, cited after D. Bethell and V. Gold, Quart. Rev., **12**, 173 (1958)
8. Ch. R. Smoot, H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc., **78**, 6249 (1956).
9. И. П. Тсукерваник, *Исследования в области алкилирования ядра ароматических соединений*. Изд. Ереванского унив., Ереван, 1955, p. II.
10. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, J. Amer. chem. Soc., **60**, 363 (1938).
11. J. H. Simon, S. Archer, J. Amer. chem. Soc., **60**, 2952 (1938).
12. L. Schmerling, P. West, J. Amer. chem. Soc., **76**, 1917 (1954).
13. M. J. O'Connor, F. J. Sowa, J. Amer. chem. Soc., **60**, 125 (1938).
14. H. Pines, L. Schmerling, V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc., **62**, 2901 (1940).
15. E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt and Co., New York, 1959, p. 449.
16. G. Baddeley, Quart. Rev., **8**, 355 (1954).
17. H. Jungk, Ch. R. Smoot, H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc., **78**, 2185 (1956); Ch. R. Smoot, H. C. Brown, ibid., **78**, 6245 (1956).
18. R. M. Roberts, S. G. Brandenberger., J. Amer. chem. Soc., **79**, 5484 (1957).
19. C. D. Nenitzescu, I. Necşoiu, A. Glatz, M. Zalman, Chem. Ber., **92**, 10 (1959); C. D. Nenitzescu, Experientia, **16**, 332 (1960).
20. R. M. Roberts, Y. M. Han, C. H. Schmid, D. A. Davis, J. Amer. chem. Soc., **81**, 640 (1959).
21. C. D. Nenitzescu, I. P. Cantuniari, Ber. dtsch. chem. Ges., **66**, 1097 (1933).
22. C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Sliam, Bull. Soc. chim. France, **1955**, 1266 and references cited therein.

ELECTRON SPIN RESONANCE INVESTIGATIONS ON SUPPORTED PLATINUM-CATALYSTS

BY

CLAUDE NICOLAU

Electron Spin Resonance (ESR) Investigations were performed on Pt-C catalysts, at $\nu = 9.3$ kMc s^{-1}.

The influence on the ESR spectra of temperature, platinum-concentration and several other physical factors was investigated.

The hypothesis of the existence of "pseudo-sandwich" complexes formed by Pt and C was advanced.

Catalytical measurements were also performed.

Pt-C catalysts are largely used in the chemical laboratory. However no precise picture of their way of acting has been traced up to now.

Investigations of their magnetic properties [1], [2] by several authors yielded somewhat contradictory results.

This paper describes the results obtained in our laboratory in the last few years on the Pt- C catalysts.

A set of several concentrations of Pt-C systems were prepared by adsorption of $(PtCl_6)K_2$ on charcoal and reduction with anhydrous hydrazine hydrate at room temperature.

The concentrations ranged from 1 per cent to 5 per cent PT.

The charcoal was previously purified by washing with hot HCl until it gave no more colour reaction with NH_4SCN. At this stage, the charcoal (Tierkohle VEB Laborchemie Adlershof) was diamagnetic ($\chi_g = -0.23 . 10^{-6}$ cgs u.).

The ESR spectra were measured with an ESR spectrometer described elsewhere [3], [4].

The Pt-C systems yielded all of them an ESR spectrum with the g-factor $= 2.00$, and the $\Delta H_{1/2} = 3-5$ gauss [3].

The intensity of the spectra showed the presence in the 5 per cent Pt catalyst of $\sim 10^{17}-10^{18}$ unpaired spins/gram, spin-concentration which decreased with decreasing platinum concentration.

Neither the charcoal, nor the platinum alone showed any ESR spectrum.

This result led us to the advancement of the hypothesis of formation of a "pseudo-sandwich" complex between coal and platinum.

Indeed, as Wolf showed [5], [6], there is an appreciable amount of graphite in any activated charcoal. The graphite planes have fissures of molecular size. Just at the edge carbons, bordering these fissures, an incomplete overlapping of the p_π orbitals of C with the 5 *d* electron orbitals of Pt may occur and thus, part of Pt will yield a free electron.

The spin concentration at 5 per cent Pt showed that only 1 atom of Pt in 10 000—100 000 gave such an electron, which seems reasonable.

Haberditzl and Nicolau [7], measuring the magnetic susceptibility of the 5 per cent Pt-C catalysts, found for the system $\chi_g = +2.77 . 10^{-6}$ cgs u. Pt has $\chi = +0.77-10^{-6}$ cgs u, and the charcoal had $\chi_g = -0.23 . 10^{-6}$ cgs u.

The gram susceptibility of the system was thus much higher than the simple addition would have indicated.

This fact seems to show that a chemical bond is formed between Pt and C.

X-ray studies by van Nostrand support this viewpoint *).

We investigated also the temperature dependence of the ESR spectra showed by the Pt-C catalysts.

The 5 per cent Pt-C system was heated between 50°—1 000°C in a limited supply of air and the spectra were investigated.

The samples showed from 50°—500°C a narrow ESR line of $\Delta H_{1/2} \sim 5$ gauss and g — factor = 2.00.

From 300°, a second ESR line, much broader ($\Delta H_{1/2}$ up to 2 500 gauss) and with *g*- factors much displaced (up to 3.00) appeared simultaneously.

This line persisted up to 900°C.

It was assumed that the narrow line belongs to the "pseudo-sandwich" structures. With increasing temperature, complete graphitization occurs and a true sandwich structure is formed which is diamagnetic.

The large signal is probably due to the conduction electrons.

The "pseudo-sandwich" structures are not of "lamellar" type, since the ionization potential of Pt is too high for such bonds.

Catalytic measurements were also undertaken [9], [10], [11].

The following reactions were investigated:

i) Hydrogenation of crotonic acid.
ii) Hydrogenation of *p*-nitroanisol,
iii) Dehydrocyclization of iso-octane.

For the first two reactions, carried out at room temperature, on a Pt-C catalyst with 5 per cent Pt, it could be shown that the catalytic activity of the system measured as mm H_2 absorbed was almost parallel to the free-spins concentrations.

---

*) Personal communication, Paris, 1960.

Indeed, by heating the catalyst at various temperatures between 50°—500°C, it was shown that the catalytic activity decreased as the concentration of the free-electrons in the narrow ESR signal did.

Geometrical influences were also visible on the *p*-nitro-anisol hydrogenation.

The third reaction was carried on two catalysis Pt/γ-Al_2O_3 and Pt/SiO_2.

The activity was measured as moles of 1,1,3-trimethylcyclopentan formed per hour, per gram Pt.

While the Pt/γAl_2O_3 and Pt/SiO_2 gave 0.129 and 0.100 moles of 1,1,3-trimethylcyclopentane per hour per gram Pt, a catalyst system Al_2O_3 : C: Pt gave 1.029 moles 1,1,3 TMCP/hour gram Pt and a SiO_2: C: Pt system gave 0.320 moles 1,1,3 TMCP/hour gram Pt.

The last systems yielded also an ESR signal with the *g*-factor = 2.00 and $\Delta H_{1/2} = 5-7$ gauss.

Neither Pt-γ Al_2O_3, nor Pt-SiO_2, neither γ Al_2O_3-C, nor SiO_2-C showed any ESR spectrum.

From the quoted data, an interesting relationship between the free-spin concentrations, i.e. the assumed "pseudo-sandwich" structure and the catalytic activity of Pt-C catalyst may be drawned.

A certain parallelism results between these two magnitudes, as well as a considerable enhancement of the activity of Pt/Al_2O_3 and Pt/SiO_2 catalysts by the addition of charcoal.

These phenomena are tentatively explained with the aid of the electronic structure of the catalysts.

Institute of Petroleum, Gas and Geology
Institute of Atomic Physics
Bucharest

Received for publication January 25, 1962

REFERENCES

1. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубових, Н. А. Малтсев, Журн. хим. физ., **26**, 1349 (1952).
2. M. T. Rogers, R. van der Vennen, J. Amer. chem. Soc., **75**, 1571 (1953).
3. Cl. Nicolau, H. G. Thom, E. Pobitschka, Trans. Faraday Soc., **55**, 1430 (1959).
4. Cl. Nicolau, H. G. Thom, Z. anorg. allg. Chem., **303**, 133 (1960).
5. W. F. Wolf, J. Phys. Chem., **62**, 829 (1958).
6. W. F. Wolf, J. Phys. Chem., **63**, 653 (1959).
7. W. Haberditzl, Cl. Nicolau, Naturwiss., **47**, 251 (1960).
8. Cl. Nicolau, P. Venker, E. Pobitschka, Z. anorg. allg. Chem., **311**, 127 (1961).
9. Cl. Nicolau, K. H. Schnabel, Nature, **193**, 871 (1962).
10. Cl. Nicolau, H. G. Thom, Arch. Sci., **14**, 114 (1961), fasc. spec.

RECHERCHES SUR L'ACTIVITÉ ET LA SÉLECTIVITÉ DES CATALYSEURS SUSCEPTIBLES D'AROMATISER ET DE DÉSHYDROGÉNER LES HYDROCARBURES

PAR

I. V. NICOLESCU

Le mémoire contient un exposé sommaire des principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de recherches concernant la corrélation entre les propriétés physiques (conductivité électrique, structure cristalline, etc.) et l'activité de certains catalyseurs — $MoO_2—Al_2O_3$, $Pt—Al_2O_3$, $ZnO+$des promoteurs — dans les réactions d'aromatisation et de déshydrogénation des hydrocarbures.

Ces dernières années notre groupe de travail a entrepris une série de recherches [1]—[3] au sujet de la corrélation entre l'activité catalytique et certaines propriétés physiques des catalyseurs suivants: oxyde de molybdène-alumine, platine-alumine, nickel-alumine, oxyde de zinc et des promoteurs — catalyseurs spécifiques des réactions d'aromatisation et de déshydrogénation des hydrocarbures. Les recherches de ce genre peuvent contribuer à l'élucidation des aspects théoriques et pratiques de la catalyse hétérogène et peuvent de même servir à l'appréciation de l'activité des catalyseurs.

Au cours de nos recherches, nous avons accordé une attention spéciale aux propriétés électriques des catalyseurs, à leur caractère de donneur ou d'accepteur, rattaché à l'état semi-conducteur des composants actifs ou du support [4]—[6].

Les catalyseurs étudiés ont des utilisations importantes dans les processus industriels de reformation des benzines, dans la synthèse des oléfines et des dioléfines ou des monomères styréniques, nécessaires pour la fabrication du caoutchouc synthétique.

Les catalyseurs spécifiques des réactions d'aromatisation ont comme support l'alumine active. Il nous est donc apparu nécessaire d'examiner l'état cristallin de l'alumine, qui assurait l'activité des catalyseurs, surtout de ceux de Pt-Al_2O_3. Et cela d'autant plus que la bibliographie comprend la description de 7—9 formes d'alumine (alpha, gamma, delta, êta, thêta, kappa, ksi, etc.) dont certaines sont improprement considérées comme γ-Al_2O_3.

Nos résultats expérimentaux [7] ont montré, d'accord en cela avec d'autres investigateurs [8], que le support du catalyseur Pt-Al_2O_3 (pour la reformation ou l'aromatisation des hydrocarbures) utilisé par nous est constitué d'Al_2O_3-êta.

La valeur moyenne de la constante de réseau « A », déterminée expérimentalement, était de 7,88 Å et concordait avec la valeur indiquée par la bibliographie pour l'alumine-êta, à savoir 7,90 Å. La concordance est également bonne avec les valeurs des distances réticulaires « d » et avec les intensités relatives I_{311} et I_{400}, exprimées en unités arbitraires mF et F.

A l'occasion de ces recherches, nous avons déterminé aussi la corrélation entre l'activité et le dispersement du platine dans le catalyseur Pt-Al_2O_3, utilisé dans le processus de reformation catalytique de la benzine, et nous avons précisé quelques-unes des causes de désactivation thermique de ce catalyseur. Dans ce but, nous avons effectué une série de recherches rœntgenographiques, déterminant les images de diffraction du catalyseur actif puis désactivé thermiquement (à 720°C pendant 6 heures). Les images de diffraction du catalyseur actif ont indiqué une superposition des raies du platine et de l'alumine, conséquence de la parfaite dispersion de la composante active sur le support d'Al_2O_3. L'analyse des microphotogrammes respectifs nous a permis de constater dans le cas du catalyseur Pt-Al_2O_3 désactivé thermiquement, une diminution de la largeur des raies de l'image de diffraction.

Ce fait indique une diminution de la dispersion du platine ayant comme effet une diminution marquée de l'activité.

Le calcul de la déformation locale du réseau du platine [9] a montré l'existence d'un déplacement carré moyen de 0,45 Å des atomes de platine du catalyseur désactivé thermiquement, résultat pouvant être mis en relation avec la perte de l'activité catalytique.

Nous estimons que ces résultats pourront constituer un critère susceptible de caractériser le catalyseur de reformation catalytique, et en même temps une méthode pour l'appréciation de l'activité de ce type de catalyseur.

Le mécanisme de la réaction d'aromatisation catalytique des hydrocarbures dépend de la structure de l'hydrocarbure, matière première, et de la nature chimique de la composante catalytique active, oxyde métallique (Cr_2O_3, MoO_2) ou métal réduit (Pt, Ni).

D'après les études et les hypothèses d'une série de chercheurs [10]—[12], on admet généralement que les alkans s'aromatisent dans le stade d'oléfines suivi d'une cyclisation et d'une déshydrogénation, selon un mécanisme doublet, aussi bien sur des catalyseurs oxydes que sur des métaux réduits, et que les cycloalkans s'aromatisent par déshydrogénation d'après un mécanisme sextet dans le cas des catalyseurs métalliques et doublet dans le cas des catalyseurs oxydes.

Par une série de recherches, nous avons essayé d'apporter des contributions à l'élucidation de ce mécanisme. A cette fin, nous avons déterminé la variation de la conductivité électrique des catalyseurs avec la température, dans des milieux d'adsorption différents. Les données recueillies nous ont permis de calculer l'énergie d'activation de la conductivité électrique dans le domaine de température caractéristique pour la réalisation pratique du processus, et les valeurs obtenues ont été mises en corrélation avec: *a)* le degré de transformation des hydrocarbures en produits aromatiques; *b)* l'activité des catalyseurs exprimée par l'énergie d'activation de la réaction chimique, déduite de la cinétique de la réaction; *c)* le caractère donneur ou accepteur du catalyseur (semi-conducteur *N* ou *P*) et de la composante d'adsorption [13]—[15].

Dans le présent mémoire, nous présenterons une synthèse de ces résultats, en ne nous référant qu'aux catalyseurs du type oxyde $MoO_2—Al_2O_3$ et du type métal réduit $Pt—Al_2O_3$ à 1% de platine. Comme matière première nous avons utilisé des mélanges synthétiques de *n*-hexane-cyclohexane et comme milieux d'adsorption l'air, l'oxygène, l'hydrogène et l'éthylène.

On sait que pour l'éthylène le processus de chémosorption a lieu d'après un mécanisme donneur avec la participation de deux centres actifs situés sur la surface, la chémosorption du H_2 étant également donneuse.

La variation de la conductivité électrique — avec la température entre 300 et 500°C — du support êta-Al_2O_3 et des catalyseurs Pt-Al_2O_3 et MoO_2-Al_2O_3, en milieux différents, résulte des figures 1—5, qui expriment le log σ en rapport avec $\frac{1}{T} \cdot 10^3$.

Il résulte de l'analyse des diagrammes que:

— l'alumine active se comporte, jusqu'à 400°C, comme un semi-conducteur *P*, mais au-dessus de cette température comme un faible semi-conducteur *N*;

— le catalyseur Pt-Al_2O_3 actif présente de plus grandes valeurs de σ et il a un caractère accepteur, tandis que désactivé thermiquement le même catalyseur présente des valeurs plus faibles de σ et il a un caractère donneur (fig. 2). Il est possible que cette observation soit également rattachée à l'activité de ce type de catalyseur ainsi qu'à l'influence induite par le support;

— le catalyseur MoO_2-Al_2O_3 se comporte comme un faible semiconducteur *N*, la conductivité électrique augmente en présence de H_2 (fig. 4);

— l'effet donneur de l'éthylène se manifeste dans tous les cas étudiés et surtout dans le domaine des températures dépassant 440°C (fig. 3 et 5).

A partir des valeurs de la conductivité électrique, entre 450 et 500°C, nous avons calculé les énergies d'activation de la conductivité E_σ à l'aide de la relation classique d'Arrhenius:

$$\ln\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \quad R = 1{,}9865 \text{ cal. mol}^{-1}. (°\text{K})^{-1}.$$

Les valeurs obtenues grâce à cette relation sont comparables aux valeurs de l'énergie d'activation déduites de la cinétique de la réaction.

Le tableau 1 fournit les valeurs de E_σ ainsi que les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane ($E_{\text{réaction}}$).

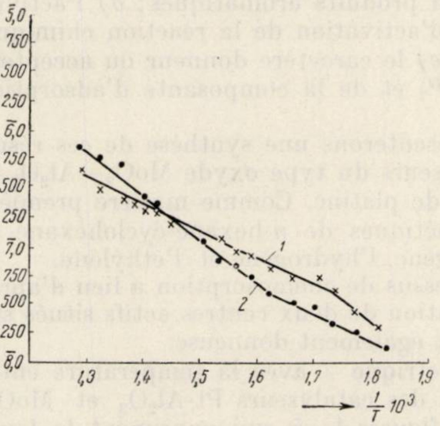


Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique de l'Al_2O_3 en fonction de la température : *1* — air ; *2* — hydrogène.

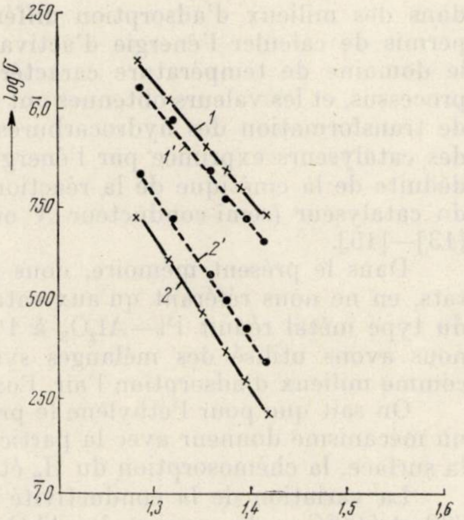


Fig. 2. — Variation de la conductivité électrique du catalyseur Pt-Al_2O_3 en fonction de la température ; catalyseur actif : *1* — air ; *1'* — hydrogène ; catalyseur inactif : *2* — air ; *2'* — hydrogène.

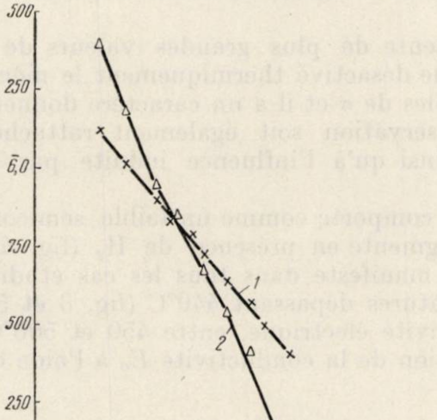


Fig. 3. — Variation de la conductivité électrique du catalyseur actif Pt-Al_2O_3 en fonction de la température : *1* — air ; *2* — éthylène.

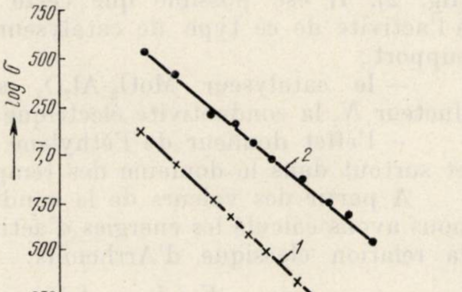


Fig. 4. — Variation de la conductivité électrique du catalyseur MoO_2-Al_2O_3 en fonction de la température : *1* — air ; *2* — hydrogène.

Tableau 1

Catalyseur	temp. °C	E_σ kcal/mol			$E_{\text{réaction}}$ kcal/mol
		Air	H_2	C_2H_4	
$Pt\text{-}Al_2O_3$ actif	455–500	15,56	13,16	—	11,40
$Pt\text{-}Al_2O_3$ désactivé	455–500	20,25	19,25	—	
$MoO_2\text{-}Al_2O_3$	455–500	23,73	21,40	18,38	16,47

Pour la détermination des constantes de vitesse — à 460, 480 et 500°C — de la réaction [18] de déshydrogénation du cyclohexane mélangé à l'hexane normal, par le catalyseur de métal réduit, $Pt\text{-}Al_2O_3$, nous avons utilisé l'équation cinétique proposée par Flud et Kogan [19]

$$k = \frac{P}{RT\tau}\left(\ln\frac{1}{1-y} - N_1 y\right)$$

et utilisée par ces auteurs pour le catalyseur $Ni\text{-}Al_2O_3$; tandis que pour l'étude de la cinétique de la même réaction en présence du catalyseur oxyde $MoO_2\text{-}Al_2O_3$ [19] nous avons eu recours à l'équation suivante, proposée par les mêmes auteurs:

$$\frac{N_1 P dy}{RT\tau} = k\frac{N_1(1-y)}{3N_1 y + (1-N_1)}$$

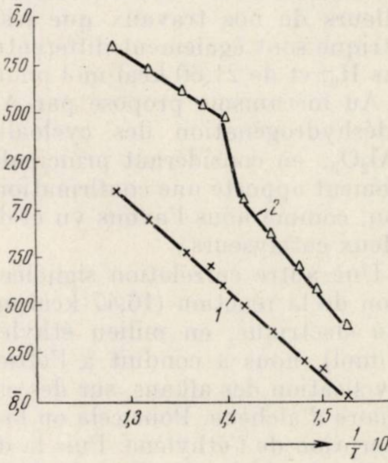


Fig. 5. — Variation de la conductivité électrique du catalyseur $MoO_2\text{-}Al_2O_3$ en fonction de la température: *1* — air; *2* — éthylène.

où

P est la pression (1 atm.),
N_1 = la fraction molaire de cyclohexane contenu dans le mélange,
y = le degré de transformation du cyclohexane en benzène,
T = la température de réaction, en °K,
R = 0,082 l.atm./mol °K,
τ = la durée de contact, en secondes.

Nous ferons remarquer, en considérant les valeurs du tableau 1, une série de corrélations signalées pour la première fois par nous: *a)* la corrélation entre $E_{\text{réaction}}$ et E_σ (pour H_2), dans le cas du catalyseur $Pt\text{-}Al_2O_3$; *b)* la différence entre le E_σ du catalyseur $Pt\text{-}Al_2O_3$ actif et du catalyseur désactivé thermiquement et *c)* la corrélation entre $E_{\text{réaction}}$ et E_σ (pour C_2H_4), dans le cas du catalyseur $MoO_2\text{-}Al_2O_3$.

Ces corrélations ainsi que d'autres signalées par nous à l'occasion de nos recherches avec des catalyseurs $Ni\text{-}Al_2O_3$ et $Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$ [20] justifient le point de vue actuel de l'existence d'une interdépendance entre l'activité catalytique et l'état électronique du catalyseur solide, le caractère donneur ou accepteur de la chémosorption et de la réaction. Il semblerait également que, en appréciant E_σ dans le milieu de réaction ou dans un milieu correspondant aux composantes de la réaction, nous pourrions apporter des précisions aussi bien au sujet de l'activité réelle du catalyseur qu'au sujet du mécanisme de la réaction.

Le fait que les énergies d'activation de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane avec les deux types de catalyseurs — métal réduit et oxydes — sont différentes, à savoir de 11,4 kcal/mol ($Pt\text{-}Al_2O_3$) et de 16,47 kcal/mol ($MoO_2\text{-}Al_2O_3$) (d'accord avec A. A. Balandine qui constate la même chose pour les catalyseurs $Ni\text{-}Al_2O_3$ et $Cr_2O_3\text{-}Al_2O_3$), montre que le mécanisme de la réaction diffère avec chaque type de catalyseur. Il résulte d'ailleurs de nos travaux que les énergies d'activation de la conductivité électrique sont également différentes, étant de 13,16 kcal/mol pour $Pt\text{-}Al_2O_3$ (dans H_2) et de 21,60 kcal/mol pour $MoO_2\text{-}Al_2O_3$ (dans H_2).

Au mécanisme proposé par A. A. Balandine et autres chercheurs pour la déshydrogénation des cycloalkans sur des catalyseurs de Pt ou de $Ni\text{-}Al_2O_3$, en considérant principalement le facteur géométrique, nous avons également apporté une confirmation à l'aide du facteur électronique par corrélation, comme nous l'avons vu ci-dessus, entre $E_{\text{réaction}}$ et E_σ (dans H_2) pour les deux catalyseurs.

Une autre corrélation signalée dans nos travaux, entre l'énergie d'activation de la réaction (16,47 kcal/mol) et l'énergie d'activation de la conductivité électrique, en milieu éthylénique du catalyseur $MoO_2\text{-}Al_2O_3$ (18,28 kcal/mol), nous a conduit à l'observation que le mécanisme de la réaction de cyclisation des alkans, sur des catalyseurs oxydes, passe par le stade intermédiaire d'alchène. Pour cela on localise deux centres actifs tout comme pour l'adsorption de l'éthylène. Puis la déshydrogénation de l'état cyclisé continue toujours par la localisation de deux centres. D'une manière semblable, c'est encore sur deux centres que sont adsorbés aussi les cyclohexanes dans le cas de la réaction de déshydrogénation sur des catalyseurs oxydes.

C'est pourquoi la présence de l'éthylène dans le système influence négativement, comme il résulte du tableau 2, mais d'une manière pratiquement égale, aussi bien la déshydrogénation du cyclohexane que la déshydrocyclisation du hexane normal (catalyseur $MoO_2\text{-}Al_2O_3$).

Avec les catalyseurs métalliques ($Pt\text{-}Al_2O_3$) l'aromatisation des alkans a lieu avec un rendement moindre si on la compare à l'aromatisation des cycloalkans, tandis que cette fois la présence de l'éthylène dans le système influence davantage le degré de transformation des alkans que des cycloalkans (tableau 2). Cette observation nous autorise à considérer que, à l'aromatisation (déshydrocyclisation) des alkans sur des catalyseurs $Pt\text{-}Al_2O_3$, participent un plus grand nombre de centres catalytiques.

La probabilité réduite pour que la molécule adsorbée sur deux centres, sous forme d'alchène ou de complexe cyclique, puisse trouver, à proximité immédiate, une configuration correspondante pour passer, dans un complexe adsorbé plan, sur plusieurs centres, pourrait être la cause de la vitesse réduite de déshydrocyclisation des alkans sur des catalyseurs de $Pt\text{-}Al_2O_3$, ainsi que de l'influence négative des alchènes du milieu de réaction.

Tableau 2

Mélanges d'hydrocarbures			Degré de transformation en hydrocarbures aromatiques, en pourcent			
			MoO_2-Al_2O_3		Pt-Al_2O_3	
Cyclohexane % vol.	hexane normal % vol.	C_2H_4 g	cyclohexane	hexane normal	cyclohexane	hexane normal
100	—	—	62,5	—	81,5	—
	—	3,36	60,3	—	80,5	—
85	15	—	63,1	33,5	76,0	20,7
		3,36	55,9	26,0	74,0	13,0
70	30	—	62,0	33,6	75,0	22,0
		3,36	55,0	22,0	71,5	7,8
30	70	—	65,0	36,2	68,0	17,0
		3,36	54,0	21,6	61,0	7,4
22	78	—	65,3	36,0	64,0	15,2
		3,36	53,8	20,3	59,0	9,9

Dans une autre série de recherches [21]—[24] concernant la déshydrogénation des benzènes alcoyles, tels que l'isopropyl-benzène, la *p*-cimène, le butylbenzène sec., nous avons cherché à établir des corrélations entre les éléments structuraux de l'hydrocarbure (en tant que matière première) et la nature chimique des composants catalytiques, avec l'énergie apparente d'activation de la réaction chimique et avec la sélectivité réelle des catalyseurs.

Par la détermination de l'indice de sélectivité des catalyseurs, qui exprime le rapport entre le produit principal obtenu et les produits secondaires de la réaction, nous avons établi — en mettant en corrélation ces valeurs avec les énergies apparentes d'activation déduites de la cinétique globale de la réaction de déshydrogénation (réaction principale) et de décomposition — désalcoylation (réactions secondaires) — un critère pour l'appréciation de la valeur pratique d'un catalyseur de ce genre.

Le tableau 3 comprend un exemple concernant la sélectivité du catalyseur ZnO + des promoteurs, pour la déshydrogénation dans la chaîne de certains hydrocarbures aromatiques alcoylés ayant différentes structures. Les valeurs faibles de $E_{\text{déshydrogénation}}$ et les grandes valeurs de E_{craquage} expriment la sélectivité particulière du catalyseur pour une certaine réaction. Plus ces valeurs sont voisines plus la sélectivité du catalyseur est réduite et on obtient des quantités importantes de produits secondaires à côté des produits principaux.

Ces résultats concordent aussi avec la cinétique de l'adsorption et même parfois avec la valeur de la surface spécifique des catalyseurs.

Tableau 3

Hydrocarbure initial	Produit principal	Temp. °C	Produit principal % g	Produit secondaire % g	$E_{\text{déshydrogénation}}$ kcal/mol	E_{craquage} kcal/mol	Indice de sélectivité
Isopropyl-benzène	α-méthyl-styrène	600 640	30,00 51,50	3,00 6,80	18,8	56,6	9,9 7,6
p-cimène	*p*, α-diméthyl-styrène	600 640	26,0 40,3	4,90 12,50	29,3	51,7	5,3 3,2
Butylbenzène secondaire	α,β-diméthyl-styrène et α-éthyl-styrène	600 640	23,0 34,80	9,6 21,9	32,2	32,7	2,4 1,6

Les résultats obtenus par nous tant dans les travaux mentionnés qu'à l'occasion d'autres recherches relatives aux catalyseurs destinés au craquage catalytique [25]—[26] ou à la conversion du méthane [27] en gaz de synthèse (à cette occasion, nous avons examiné la corrélation de l'activité catalytique avec les propriétés de sorption, avec la structure cristallographique ou avec la nature du support) confirment le point de vue de l'existence de corrélations entre les propriétés superficielles, les propriétés du solide au point de vue de la physique du solide et l'activité réelle des catalyseurs solides.

Ces corrélations n'ont pas encore un caractère général; il s'agit soit de cas particuliers soit d'un nombre restreint de catalyseurs et de réactions catalytiques [28], [29]. Dès que nous disposerons d'un plus grand nombre de données expérimentales exactes, nous passerons à des généralisations.

Centre de recherches chimiques de l'Académie
de la R.P.R. et Faculté de Chimie de l'Université de Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 4
décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. I. V. NICOLESCU, A. MODESTINU, Lucrările Sesiunii Generale Acad. R.P.R., 1951, p. 473.
2. I. V. NICOLESCU, A. POPESCU, Studii și cercetări chimie, Acad. R.P.R., **2,** 171 (1954).
3. — Studii și cercetări chimie, Acad. R.P.R., **3,** 135 (1955).
4. T. VOLKENSTEIN, Advances in Catalysis, **9,** 818 (1957).
5. J. E. GERMANI, J. Chim. Phys., **51,** 691 (1954).
6. S. Z. ROGINSKY, IIe Congrès international de Catalyse, 1960, p. 1527.
7. I. V. NICOLESCU, A. POPESCU, A. PAPIA, C. FORDEA, J. BALLY, J. Chim. Phys., **27,** 409 (1960).

8. H. Thibon, G. Charrier, R. Tertian, Bull. Soc. Chim. France, *5—6*, 384 (1951).
9. В. И. Улина, Г. Курдимов, Проблемы металловед. физики металлов, Москва, 1951, p. 222.
10. A. A. Balandin, Z. Physik. Chem., **34**, 961 (1936).
11. G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc., **178 A**, 106 (1941).
12. А. Ф. Плате, С. А. Тарасова, Ж. общ. хим., **20**, 1193 (1950).
13. M. Spinzi, A. Suceveanu, Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., **6**, *4*, 555 (1958).
14. I. V. Nicolescu, A. Popescu, M. Spinzi, A. Suceveanu, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **4**, 75 (1959).
15. I. V. Nicolescu, A. Popescu, Rev. Chimie ASIT, *11*, 597 (1958).
16. A. Popescu, I. V. Nicolescu, Analele Univ. C. I. Parhon, **9**, 166 (1960).
17. — Analele Univ. C. I. Parhon, **9**, 150 (1960).
18. A. Popescu, Dissertation, 1960.
19. Р. М. Флуд, М. Ж. Коган, Ж. физ. хим., **20**, 503 (1946); **12**, 640 (1950).
20. A. A. Balandine, IIe Congrès international de catalyse, 1960, sect. I, p. 54.
21. I. V. Nicolescu, A. Modestinu, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **1**, 143 (1956).
22. A. Modestinu-Nicolescu, Analele Univ. C. I. Parhon, *21*, 65 (1959).
23. I. V. Nicolescu, A. Modestinu-Nicolescu, Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., **7**, *2*, 305 (1959).
24. A. Modestinu-Nicolescu, Dissertation, Bucarest, 1960.
25. I. V. Nicolescu, T. Filoti, C. Tacu, A. Papia, Bul. Şt. Acad. R.P.R., **5**, 158 (1953).
26. I. V. Nicolescu, J. C. Popescu, A. Papia, C. Tacu, Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., Iaşi, **8**, 152 (1957).
27. I. V. Nicolescu, M. Spinzi, C. Fordea, I. Costov, Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., **6**, 287 (1958).
28. I. V. Nicolescu, A. Popescu, A. Papia, Rev. Inst. Français du Pétrole, **14**, *7—8*, 1008 (1959).
29. I. V. Nicolescu, M. Gruia, Rev. Chimie ASIT, *1*, 12 (1962).

8. H. Pines, [illegible], R. [illegible], Bull. Soc. Chim. France, 5, 4, 384 (1961).
9. B. H. [illegible], [illegible], Проблемы механизма [illegible], Москва, 1951, p. 222.
10. A. A. Balandin, Z. Physik. Chem., 34, 964 (1930).
11. [illegible], Proc. Roy. Soc., 178 A, 105 (1941).
12. [illegible], Ж. общ. хим., 20, 1185 (1950).
13. M. [illegible], Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., 6, 4, 585 (1958).
14. I. V. Nicolescu, [illegible], M. [illegible], A. [illegible], Revue de Chimie, Acad. R.P.R., 4, 5 (1959).
15. I. V. Nicolescu, A. [illegible], Rev. Chimie ASIT, 11, 592 (1958).
16. A. Popescu, I. V. Nicolescu, Analele Univ. C. I. Parhon, 9, 156 (1960).
17. Analele Univ. C. I. Parhon, 9, 130 (1960).
18. A. Popescu, Dissertation, 1960.
19. P. M. [illegible], M. K. [illegible], Ж. физ. хим., 30, 1685 (1956); 12, [illegible] (1960).
20. A. A. Balandin, IIe Congrès international de catalyse, 1960, sect. I, p. 38.
21. I. V. Nicolescu, A. [illegible], Revue de Chimie, Acad. R.P.R., 1, [illegible] (1956).
22. A. [illegible] Nicolescu, Analele Univ. C. I. Parhon, [illegible], 65 (1958).
23. I. V. Nicolescu, A. [illegible] Nicolescu, Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., 7, 2, 305 (1959).
24. A. [illegible] Nicolescu, Dissertation, Bucureşti, 1959.
25. I. V. Nicolescu, I. [illegible], L. [illegible], A. [illegible], Bul. St. Acad. R.P.R., 8, [illegible] (1956).
26. I. V. Nicolescu, I. C. Popescu, A. [illegible], C. [illegible], Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., [illegible], 4, 152 (1957).
27. I. V. Nicolescu, M. [illegible], C. [illegible], I. [illegible], Studii şi cercetări chimie, Acad. R.P.R., 6, 287 (1958).
28. I. V. Nicolescu, A. Popescu, A. [illegible], Rev. Inst. Français du Pétrole 14, 7–8, 1008 (1959).
29. I. V. Nicolescu, M. [illegible], Rev. Chimie ASIT, 1, 12 (1962).

COMPLEX SALTS OF AURINTRICARBOXYLIC (4'.4''-DIHYDROFUCHSONETRICARBOXYLIC) ACID AND DETERMINATION OF THEIR CONSTANTS*)

BY

MARGARETA P. PONI, ANNE-MARIE PAPAFIL, I. POPESCU, M. BOSTAN, A. CRĂCIUN, M. MOTAŞ, I. ZAHARIA and D. FURNICĂ

The complex salts formed by aurintricarboxylic acid with bi- and trivalent metals and various organic bases correspond to the six constitution types given in the table.

For the aurintricarboxylic acid and for its simple salts with Ni^{2+} stability constants and formation free energy were also computed.

This note is a review of our investigations concerning complex salts of aurintricarboxylic acid with salts of bi- and trivalent heavy metals in the presence of various organic bases.

In previous notes we reported 76 new complexes of this acid (see table below).

The hypotheses concerning their constitution are at present based only on chemical analysis; we hope to have them confirmed by the physico-chemical determinations which will conclude this study.

Since these substances are very stable, we tried also to develop analytical methods for determining metals that enter such combinations. The first experiments gave satisfactory results. These methods will constitute the topic of a future note.

Simple salts of aurintricarboxylic acid with heavy metals have been little studied. Their composition is not always well-known even of those frequently used, especially when they form lacquers, for instance the aluminium salt, used for the determination of this metal.

---

*) The paper was initiated by the late Prof. Radu Cernătescu, Member of the Academy of the R.P.R.

Complex salts of this acid were not yet studied. This fact prompted us to undertake this study.

As a general preparation method, the starting point is the ammonium salt of aurintricarboxylic acid, which is satisfactorily soluble in water, especially at elevated temperature. Into this solution the base is added and the hot solution is treated with the solution of the metallic salt. When the base is little soluble in water, one may use as solvent methyl or ethyl alcohol diluted with water. All products are pink-coloured in various tones depending on the nature of the metal.

As an example we give a method for the preparation of our salts: 1.5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ is dissolved in water in the cold. The ammonium salt of aurintricarboxylic acid (1 g) is dissolved in alcohol diluted with a little water and pyridine is added; the two solutions are mixed together and heated to boiling while stirring. After cooling, the precipitate is separated with suction, washed with water to which a few drops of pyridine were added, then with alcohol and finally with ether, and is left to dry in the air. A crimson-coloured substance is obtained.

One may observe the tendency towards the formation of basic salts with a small number of base molecules and, generally, a large number of water molecules; part of the latter are eliminated at a rather low temperature (50—60°C), while the other molecules might be fixed partly co-ordinatively.

Besides the base and water molecules co-ordinatively bound to metal, also molecules of metallic hydroxide were obtained for some metals, co-ordinatively bound to the free oxygen electrons.

DISSOCIATION CONSTANTS OF AURINTRICARBOXYLIC ACID

The absence from the chemical literature of data concerning dissociation constants of aurintricarboxylic acid prompted the authors to undertake their determination in ethanol-water solution. These determinations required the construction of an adequate cell for measuring e.m.f. and determining the exact value of reference electrode potential Ag/AgCl KCl 0.1

(ethanol molar fraction 0.4987)

relative to which the hydrogen electrode used in pH measurements was calibrated.

For the computation of dissociation constants from the values — experimentally determined — the method of formation functions was used considering acid anions as proton complexes.

Corresponding groups of m values PaH and n — (m = the number of chemical functions that suffer protolytical dissociation, $\bar{n}$ = the formation function) successively introduced into the general defining equation of the formation function, lead to Cramer systems that allow the calculation of the formation constants, respectively the dissociation constants of the protolyte under study.

The inspection of the table of values for pH, $\bar{n}$, $K^{H}_{H_i A^{m-1}}$ shows the values and thus the correctness of e.m.f. and reactant volume measurements.

The close values of the first two dissociation constants $K_1 = 10^{-4.067} \cdot$ $\cdot K_2 = 10^{-4.397}$ and $K_3 = 10^{-5.700}$ agree with the admitted structure of aurintricarboxylic acid and explain its behaviour in exchange and complexation reactions.

FORMATION CONSTANTS OF AURINTRICARBOXYLIC ACID COMPOUNDS WITH Ni^2

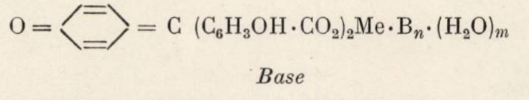
The generalized law of mass action applied to systems that include acid and metal cation (in the case under study Ni^2) allows the expression of apparent formation constants $K^{H}_{H_i A^{m-1}}$ of acid ions in the presence of Me^{n+} ions in terms of formation constants of acid ions in solutions of pure acid and of stability constants of metallic complexes.

$$K'^{H}_{H_i A^{m-i}} = K^{H}_{H_i A^{m-i}} \frac{1 + \sum_{j=1}^{n} [M^{2+}]^j \bar{K}^{M}_{H_i M_j A}}{1 + \sum_{j=1}^{n} [M^{2+}]^j \bar{K}^{M}_{H_{i-1} M_j A}}$$

From the values of the constants $K^{-H}_{H_i A}$ and $K^{H}_{H_i}$ and $K^{H}_{H_i A^{m-1}}$ from the relationships that give the values of total concentrations (Acid) total $[Me]$ total, $[H]$ total, expressed as functions of known or determinable values, the values $K^{\mathrm{Ni}}_{H\mathrm{Ni\,Acid}}$, $K^{\mathrm{Ni}}_{\mathrm{Ni\,Acid}^-}$ and $K^{H}_{H\mathrm{Ni\,Acid}}$ may be computed. The conductometric analysis allows the establishment of existence ranges of various metallic complexes in ethanolic solution. With the values of the constants $K_{H\mathrm{Ni}\,A}$ and $K_{\mathrm{Ni}\,A}$ the formation free energy of complexes HNi Acid and Ni Acid was calculated. The values thus found both for the constants and the free energies fall in the range of values determined by other authors for aluminon compounds with Ba^{2+}, Fe^{3+} and Cu^{2+}. The values for compounds like MeAcid$^-$ are not quoted in the literature.

THE SIX CONSTITUTION TYPES OF SALTS OBTAINED BY MG. P. PONI and R. CERNĂTESCU

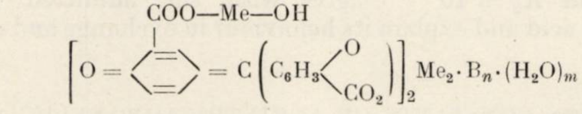
Type 1



Metal	*Base*
Ni	pyridine, α picoline, quinoline, *p*-phenylendiamine.
Co	pyridine, quinoline.

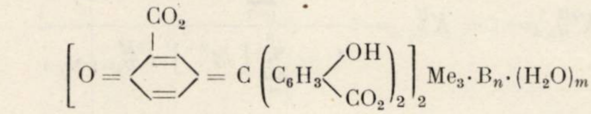
Zn	pyridine, α picoline, β picoline, *p*-phenylendiamine.
Cd	α picoline, β picoline, γ picoline.
Cu	← pyridine, β picoline.
Cr	pyridine, *m*-toluidine, aniline, diethylamine, *p*-anisidine, *m*-phenylendiamine, *p*-phenylendiamine, glutamic acid, antipyrine.

Type 2


COO—Me—OH
O =
= C
C₆H₃
O
CO₂
2
Me₂·Bₙ·(H₂O)ₘ

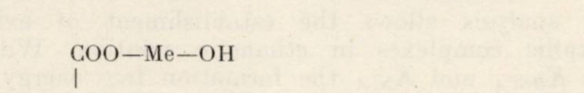
Metal	*Base*
Ni	picoline, *o*-toluidine, *m*-toluidine, aniline, dimethylaniline, *o*-phenylendiamine.
Co	α picoline, β picoline, 2-6 lutidine, aniline.
Zn	quinoline, 2-6 lutidine, diphenylamine, α naphtilamine.
Cd	aniline.
Cu	α picoline, quinoline, *p*-toluidine, diethylamine.
Cr	dimethylaniline, *o*-phenetidine, *p*-phenetidine, α naphtilamine.
UO_2	α picoline, 2-6 lutidine, *o*-toluidine, *m*-toluidine, aniline, dimethylaniline, *o*-phenylendiamine.

Type 3


CO₂
O =
= C
C₆H₃
OH
CO₂
2
2
Me₃·Bₙ·(H₂O)ₘ

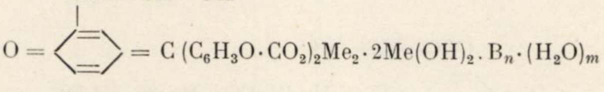
Metal	*Base*
Ni	α picoline, 2-6 lutidine
Cd	pyridine, quinoline
Cr	*o*-phenylendiamine, *m*-anisidin, histidine.

Type 4


COO—Me—OH
O =
= C (C₆H₃OH·CO₂)₂Me·2Me(OH)₂·Bₙ(H₂O)ₘ

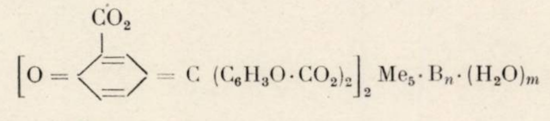
Metal	*Base*
Zn	*o*-toluidine, *m*-toluidine, aniline

Type 5


COO—Me—OH
O =
= C (C₆H₃O·CO₂)₂Me₂·2Me(OH)₂.Bₙ·(H₂O)ₘ

Metal	*Base*
Zn	piperidine
Cd	2-6 lutidine
Cu	γ picoline, 2-6 lutidine, piperidine, dimethylaniline
Cr	*o*-phenylendiamine, *m*-anisidine, histidine

Type 6



normal salt

Metal	*Base*
Mn	pyridine, quinoline

"Petru Poni" Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R., Iași

Received for publication November 2, 1961.

REFERENCES

1. Cernătescu R., Poni Mg., Bostan M., Comunicările Academiei R.P.R., **5**, *1*, 159 (1955).
2. — Rev. Univ. "Al. I. Cuza" și Inst. politehnic Iași, **2**, *1—2*, 155 (1955).
3. Cernătescu R., Poni Mg., Papafil M., Bostan M., Studii și cercet. șt., Acad. R.P.R., Iași, *2*, 149 (1958).
4. Cernătescu R., Poni Mg., Bostan M., Studii și cercet. șt., Acad. R.P.R., Iași, *2*, 201 (1958).
5. Poni Mg., Papafil M., Motaş M., Zaharia I., An. şt. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, **6**, *1*, 157 (1960).
6. Poni Mg., Zaharia I., Motaş M., An. şt. Univ. "Al. I. Cuza" Iași, **7**, *1*, 157 (1961).
7. Poni Mg., Zaharia I., Grosu Gh., An. şt. Univ. "Al. I. Cuza" Iași, **7**, *1*, 161 (1961).
8. Poni Mg., Motaş M., An. șt. Univ. "Al. I. Cuza" Iași, **7**, *1*, 165 (1961).
9. Popescu I., Bostan M., Crăciun A., Poni Mg., Studii și cerc. șt. chim., Acad. R.P.R., Iași, *1*, 7 (1961).
10. Popescu I., Bostan M., Crăciun A., Poni Mg., Studii și cerc. șt. chim., Acad. R.P.R., Iași, *1*, 21 (1961).
11. Poni Mg., Papafil M., Furnică D., Paper held at the "Petru Poni" Institute for Physics and Chemistry, Iași, October 1961.

GRAVIMETRISCHE BESTIMMUNG VON Zr (IV) MIT *p*-NITROBENZOL-AZOSALIZYLSÄURE (PNBAS)

VON

GR. POPA, GH. BAIULESCU und S. MOLDOVEANU

Es wird ein neues Reagens u.zw. die *p*-Nitrobenzolazosalizylsäure (PNBAS) zur gravimetrischen Bestimmung von Zr (IV) vorgeschlagen. Die Bestimmungsmethode kann sowohl bei Kalzinierung zu ZrO_2, als auch bei direktem Abwiegen angewendet werden. Der Umwandlungsfaktor ist $F = 0{,}14\ 857$.

Die Methode ermöglicht eine Bestimmung des Zr (IV) in Gegenwart von U(VI) bis zu einem Verhältnis von Zr (IV): U(VI) = 1: 100 und in Gegenwart von Al(III) bis zu einem Verhältnis von Zr(IV): Al(III) = 1: 50.

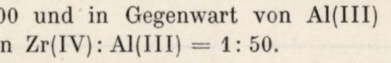
Da die Methode recht selektiv ist, wurde sie bei Zirkoniumbestimmungen in Schwemmsandkonzentraten aus der RVR angewendet.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich mit jenen vergleichen, die bei Anwendung von Mandelsäure, Tartrazin oder Flavazin L. erzielt wurden.

In der Fachliteratur werden verschiedene Methoden zur gravimetrischen Bestimmung von Zr(IV) angegeben. Wegen der uneinheitlichen Zusammensetzung der Niederschläge ist das bei den meisten Methoden abgewogene Produkt das ZrO_2.

Man kennt für das Zirkonium sehr wenige Bestimmungsmethoden, deren Abwägungsprodukt eine einheitliche Verbindung ist. Es seien die Methode mit 8-Hydroxychinolin [1], diejenige mit Mandelsäure [2] und diejenige mit Tartrazin [3] erwähnt.

In vorliegender Arbeit soll die Reaktion zwischen den Zirkonylionen und der *p*-Nitrobenzolazosalizylsäure (PNBAS) untersucht werden.



I

Für den Nachweis von Zr (IV) wurde von den Salizylsäureabkömmlingen die 5-(4-Nitro-2-sulfophenylazo)-salizylsäure und die 5-(4-Sulfophenylazo)-salizylsäure [4] verwendet, während für die Bestimmung von Zr (IV) Salizylsäure, 5-Brom-, 5-Nitro- und 5-Amino-salizylsäure benützt wurden [5].

I. ARBEITSMETHODE

Es werden Lösungen von $ZrO(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ oder $ZrOCl_2 . 8H_2O$ deren Titer mittels Tartrazin [3] bestimmt worden war, benützt. Das Reagens wird als 0,5%ige Lösung in Ethanol angewendet.

Die Zirkoniumlösung wird mit Wasser auf ungefähr 50 ml verdünnt, der pH-Wert auf 1—1,5 eingestellt (mit Kresolrot) dann bis zum Sieden erhitzt und mit warmer Reagenslösung gefällt. Es bildet sich ein orangegelber Niederschlag. Die Fällung kann als vollkommen angesehen werden, wenn die über dem Niederschlag sich befindende Lösung gelb ist (die Farbe des Reagens). Der Niederschlag wird rasch und warm, durch Weißband-Filter filtriert und zu ZrO_2 kalziniert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	ZrO^{2+} - Lösung ml	ZrO_2 abgewogen g	Zr berechnet g	Zr gefunden g	Zr Differenz mg
1	2,5	0,0084	$0{,}0062^4$	$0{,}0062^2$	−0,02
2	2,5	0,0085	$0{,}0062^4$	$0{,}0062^9$	+0,05
3	5	0,0167	$0{,}0124^7$	$0{,}0124^4$	−0,03
4	5	0,0164	$0{,}0121^8$	$0{,}0121^4$	−0,04
5	5	0,0164	$0{,}0121^8$	$0{,}0121^4$	−0,04
6	7,5	0,0251	$0{,}0186^1$	$0{,}0185^8$	−0,03
7	7,5	0,0250	$0{,}0186^1$	$0{,}0185^1$	−0,1
8	10	0,0349	$0{,}0249^4$	$0{,}0251^0$	+0,16
9	15	0,0493	$0{,}0365^4$	$0{,}0365^0$	−0,04
10	20	0,0656	$0{,}0487^2$	$0{,}0485^6$	−0,16
11	25	0,0823	$0{,}0609^0$	$0{,}0609^3$	+0,03

Fortlaufend wurde eine Reihe von Bestimmungen auf Porzellanfiltertiegel (Glasnutsche G 3) gemacht. Zunächst wurde ohne Wasserstrahlpumpe filtriert, um ein Durchgehen des Niederschlages durch das Filter zu verhindern. Der Niederschlag wird so lange gut mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich ist (ein Beweis, daß der Reagensüberschuß entfernt worden ist). Dann wird gut abgenutscht und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umwandlungsfaktor ist $F = 0{,}14\ 857$ (erhalten bei der Zirkoniumanalyse eines bei 110° getrockneten Stoffes).

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Lfd. Nr.	ZrO^{2+} - Lösung ml	Zirkonium-verbindug g	Zr berechnet g	Zr gefunden g	Zr Differenz mg
1	0,5	0,0084	0,0012^3	0,0012^5	+0,02
2	0,5	0,0085	0,0012^3	0,0012^6	+0,03
3	0,5	0,0082	0,0012^3	0,0012^2	−0,01
4	0,5	0,0083	0,0012^3	0,0012^3	—
5	1	0,0168	0,0024^6	0,0025^0	+0,04
6	1	0,0164	0,0024^6	0,0024^4	−0,02
7	1	0,0165	0,0024^6	0,0024^5	−0,01
8	1	0,0170	0,0024^6	0,0025^3	+0,07
9	2,5	0,0414	0,0061^4	0,0061^5	+0,01
10	2,5	0,0418	0,0061^4	0,0062^0	+0,06
11	5	0,0835	0,0122^9	0,0124^0	+0,11
12	5	0,0831	0,0122^9	0,0123^5	+0,06
13	7,5	0,1243	0,0184^3	0,0184^7	+0,04
14	7,5	0,1246	0,0184^3	0,0185^1	+0,08

Die Überprüfung der in Tabelle 1 und 2 angeführten Ergebnisse zeigt, daß sich die vorgeschlagene Methode in die Kategorie der Halbmikromethoden zur Zirkonium (IV)-Bestimmung einreiht, die es ermöglicht, Mengen der Größenordnung von Milligrammen und Zentigrammen zu bestimmen.

Weiterhin wurde der Einfluß von HCl und H_2SO_4 auf die Löslichkeit des Niederschlages untersucht. In Tabelle 3 und 4 werden die Ergebnisse

Tabelle 3

Lfd. Nr.	ZrO^{2+} - Lösung ml	HCl-Konzentration n	Zr berechnet g	Zr gefunden g	Zr Differenz mg
1	5	1	0,0121^8	0,0102^2	−1,96
2	5	1	0,0121^8	0,0102^9	−1,89
3	5	0,5	0,0121^8	0,0115^5	−0,63
4	5	0,25	0,0121^8	0,0117^0	−0,48
5	5	0,1	0,0121^8	0,0121^4	−0,04

Tabelle 4

Lfd. Nr.	ZrO^{2+} - Lösung ml	H_2SO_4 - Konzentration %	Zr berechnet g	Zr gefunden g	Zr Differenz mg
1	2,5	1	0,0060^9	0,0008^2	−5,27
2	2,5	0,5	0,0060^9	0,0016^0	−4,49
3	5	0,15	0,0121^8	0,0118^5	−0,33
4	5	0,1	0,0121^8	0,0120^2	−0,16

der Zirkoniumbestimmungen in Lösungen mit verschiedener HCl- und H_2SO_4-Konzentration angegeben.

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, gestattet diese Methode die Bestimmung von Zr(IV) aus einer 0,1 n-HCl-Lösung und aus einer H_2SO_4-Lösung bis zu 0,1% Konzentration.

UNTERSUCHUNG DER REAKTIONSSPEZIFIZITÄT

Es wurde die Zwischenwirkung mit einer Reihe von Ionen, welche das Zirkonium ziemlich häufig in verschiedenen Mineralien, Gesteinen und Legierungen begleiten, quantitativ und qualitativ geprüft.

QUALITATIVE UNTERSUCHUNGEN VON ZWISCHENWIRKUNGEN

Folgende Ionen reagieren nicht mit dem Reagens:

Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

Es geben Farbereaktionen: UO_2^{2+}, Fe^{3+}.

Es interferieren: Th^{4+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+} und nach stattgefundener Hydrolyse (im Falle größerer Konzentrationen) Fe^{3+} und Ti^{4+}.

Die Reaktion wird maskiert von den Ionen: F^-, Oxalat, Tartrat, Citrat, welche mit dem Zirkonium stabile Komplexe bilden.

Es wurden Zirkoniumbestimmungen in Gegenwart von Uran und Aluminium ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

Lfd. Nr.	ZrO^{2+}-Lösung ml	Verhältnis Zr: U	Verhältnis Zr : Al	Zr berechnet g	Zr gefunden g	Zr Differenz mg
1	5	1:100	–	$0{,}0121^8$	$0{,}0122^1$	+0,03
2	5	1:250	–	$0{,}0121^8$	$0{,}0136^2$	+1,44
3	5	–	1:50	$0{,}0121^8$	$0{,}0121^4$	−0,04
4	5	–	1:100	$0{,}0121^8$	$0{,}0128^8$	+0,7

Es geht also hervor, daß die Methode eine Zirkonium (IV)-Bestimmung in Gegenwart von U(VI) bis zu einem Verhältnis von Zr: U = 1: 100 und in Gegenwart von Al bis zu einem Verhältnis von Zr: Al = 1: 50 zuläßt.

II. DIE BESTIMMUNGEN VON ZIRKONIUM (IV) IN SCHWEMMSANDKONZENTRATEN AUS DER RVR

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurden eine Reihe von Zirkonium (IV)-Bestimmungen in Schwemmsandkonzentraten aus der RVR ausgeführt.

Es wurde ein Zersetzungsverfahren angewendet [6], bei welchem die Kieselerde mit HF und H_2SO_4 ohne völlige Entfernung der Schwefelsäure (der Rückstand bleibt feucht) entfernt wurde. Der Rückstand wird mit HCl 1: 5 und H_2O_2 gekocht, filtriert und mit einem Gemisch von Na_2CO_3 und Borax (4: 1) geschmolzen. Die abgekühlte Schmelze wird dann in 6n-HCl (1: 1) gelöst. Durch dieses Verfahren wird die Arbeitszeit stark verkürzt, eine vollkommene Zersetzung und eine weitgehende Entfernung der fremden Kationen im ersten Salzsäureauszug erzielt.

Nach Zersetzung der Konzentratprobe mit Hilfe der oben erwähnten Methode, werden bestimmte Mengen der salzsauren Lösung auf einen pH-Wert von 1—1,5 (mit Kresolrot) gebracht. Dann wird mit PNBAS gefällt und durch die Glasnutsche G 3 in der weiter oben beschriebenen Art und Weise filtriert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen verglichen, die gelegentlich einer Untersuchung [7] über die Zirkonium (IV)-Bestimmung mit Hilfe von Tartrazin, Flavazin L. und Mandelsäure in den gleichen Konzentraten erzielt worden waren.

In Tabelle 6 werden die erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 6

Benennung der Probe	Tartrazin		Flavazin L		Mandelsäure		PNBAS	
	Zr g	Zr %	Zr g	Zr %	Zr g	Zr %	Zr g	Zr %
A	0,0417	16,68	0,0417	16,68	0,0414	16,56	0,0016^8	16,80
B	0,0397	15,88	0,0397	15,88	0,0394	15,76	0,0015^7	15,70
C	0,0438	1,46	0,0438	1,46	0,0433	1,44	0,0014^5	1,45
D	0,0172	5,09	0,0173	5,12	—	—	0,0025^4	5,10
E	0,0135	3,37	0,0135	3,37	—	—	0,0033^2	3,33

Bei Überprüfung der Angaben kann festgestellt werden, daß die Methode mit PNBAS Ergebnisse liefert, die mit denen dieser beglaubigten Methoden vergleichbar sind. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß der Niederschlag direkt abgewogen werden kann, der Umwandlungsfaktor gering ist und man das Zirkonium in Konzentraten bestimmen kann, die arm an diesem Element sind, daß also die Empfindlichkeit dieser Methode die der genannten Vergleichsmethoden übertrifft.

Lehrstuhl für analytische Chemie,
Fakultät für Chemie,
Universität Bukarest

Eingegangen am 5. Dezember 1961

LITERATUR

1. Gh. Bălănescu, Z. anal. Chem., **101,** 101 (1935).
2. R. B. Hahn, E. S. Baginski, Anal. chim. Acta, **14,** 45 (1956).
3. Gh. Baiulescu, L. Turcu, Anal. chim. Acta, **21,** 33 (1959).
4. В. У. Кузнецов, ДАН СССР, **50,** 233 (1945).
5. Sadinra Kumar Datta, J. Indian. Chem. Soc., **32,** 687 (1955).
6. Z. Valcha, Unveröffentlichte Arbeit, Kutná-Hora, CSR.
7. Gr. Popa, F. Popea, D. Cruceru, Gh. Baiulescu, Anal. chim. Acta, **26,** 434 (1962).

ATTEMPTS OF FINDING NEW SEPARATION SCHEMES FOR CATIONS

REVIEW OF PRELIMINARY STUDIES

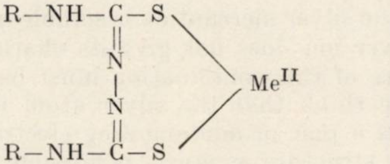
BY

E. POPPER

Partial results are given of an attempt to introduce a new class of organic reagents into qualitative analytic chemistry. These investigations aimed at substituting hydrogen sulphide as a group reagent and at achieving new convenient separation schemes. New rapid gravimetric methods with the same reagents are proposed.

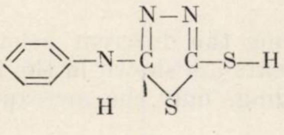
The present paper is a summary of the notes so far published in various chemical journals.

In order to find a substitute for the reagent of the IInd analytical group of cations, we studied the behaviour of several organic reagents from the mercaptan class. With most metals, mercaptides of the following type were isolated:



R′ = H, phenyl, aryl, naphthyl

and likewise mercaptides of the reagent 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-thiodiazole.



Since these mercaptides behave rather differently, as it will be seen, we think they can be used in the analytical separation of cations; thus it would be possible to substitute hydrogen sulphide which is toxic and has an unpleasant odour.

The mercaptides thus obtained were analyzed especially for sulphur and metal. Where possible we established analytical methods that gave very good results; the results remained in the limit of the experimental errors. Thus we introduced rapid macro-, semimicro- and micro-gravimetric methods for Ag, Hg, Pb, Cu, Cd with the reagent 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-thiodiazole [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10] with the reagent phenylhydrozodicarbothioamide [11], [12], [13], [14], [15], with the reagent naphthylhydrazodicarbothioamide for Hg, Pb, Cu [13], [16], [17], with the reagent biphenyldrazcdicarbothioamide for Pb, Ag, Hg [17], [18], [19], [20]. For Bi, a calorimetrical method was developed by means of the reagent 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-thiodiazole [9].

In order to make a critical study, and finally to find one reagent which presents the greatest advantages, the investigations were made simultaneously with these five reagents. Certain methods are very sensible; one can determine 8 γ of Ag ions per ml, 6 γ Pb ions per ml, 0.6 γ Bi ions per ml, etc.

In fact the finding of these analytical methods was not our main purpose, because at the beginning of our investigations we followed only the qualitative reactions. But after observing that some ions gave quantitatively precipitates that were insoluble in alcohol and ether, we decided to investigate also in the quantitative direction.

The reagents are easily synthetized and cheap, and the methods are very exact, rapid and convenient. The method might be also used for separations by taking advantage of the different behaviour of precipitates.

In all cases in which insoluble mercaptides were obtained, for instance for a molecule of reagent that contains 2 sulphur atoms and for a divalent metal, the ratio is a molecule of reagent for an atom of metal. Our latest investigations, which we centred on the various analytical behaviour of these mercaptides towards different usual reagents, showed that our former affirmation, that these compounds are not complexes but ordinary salts, cannot be true. The molecular ratio remains evidently the same. This also showed the precision of the method for determining the elements, where the mercaptides allowed this to be done.

Since we found that for instance the silver mercaptide is soluble in hydrochloric acid and consequently the silver ion does not give its characteristic reaction, this means that the structure of this combination must be that of a chelate complex. For the moment we think that the silver atom is bound chelatically to the nitrogen which has a pair of nonbounding electrons. We intend in the future to investigate this structure as much as possible through physical and chemical determinations, absorption spectra and electrical conductibilities, for we found that other metals, such as mercury have the same behaviour.

The attempts concerning the different behaviour of these mercaptides towards various usual reagents are shown in the table below; it includes, for facilitating the understanding, only the mercaptides obtained with the reagent 2-mercapto 5 -anilino-1, 3, 4 thiodiazole. On the basis of the different behaviour one can foresee a scheme of separating these elements. We must tell from the beginning that the sulphoacids never react with these reagents; thus from the beginning the sulphobases and some heavy cations from the IIIrd analytical group will precipitate while the sulphoacids remain in solution; this is true considering that the precipitations take place at a neutral pH.

Table 1

Cation	HNO_3	HCl	NAOH	NH_4OH	KCN	Excess reagent	Alcohol and ether
Ag	sol.	ins.	ins.	ins.	sol.	ins.	ins.
Pb	sol.	sol. cold	sol.	ins.	ins.	ins.	ins.
Hg	sol. cold	sol. hot	ins.	ins.	sol.	ins.	ins.
Cd	sol.	sol. hot	$Cd/OH/_2$	sol. hot	sol.	ins.	ins.
Bi	sol.	sol.	ins.	ins.	ins.	sol.	sol.
Cu	sol. hot	sol.	CuS hot	sol.	sol.	ins.	ins.
Co	sol.	sol.	sol.	blue sol.	sol.	ins.	sol.
Ni	sol.	sol.	$Ni/OH/_2$	sol. separates reagents	sol.	ins.	ins.
Fe	sol.	sol.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Zn	sol. hot	sol. hot	sol.	sol.	sol.	ins.	sol. hot

The above table shows that if for instance we have the mercaptides of the given elements and we add excess reagent, bismuth passes into the solution; if we add hydrochloric acid, only silver will remain in precipitate, and in the solution treated with natrium hydroxide all the cations but lead, cobalt and zinc would precipitate. When this precipitate is separated and treated with ammonium hydroxide, the copper, cadmium, cobalt and nickel mercaptides become soluble, and only the mercury and iron mercaptides remain on the filter. These can be separated by dissolving the precipitate in potassium cianide when the mercury mercaptide is dissolved and the iron mercaptide remains as a precipitate.

We repeat that these affirmations were made considering only the different behaviour and only with the 2-mercapto-5 amido-1, 3, 4-thiodiazole without having followed them experimentally. The behaviour of mercaptides as well as the separation of elements are being investigated in the purpose of finding a new scheme of cation separation.

Laboratory of Analytical Chemistry,
Medico-Pharmaceutical Institute,
Cluj

Received for publication
november 7th 1961

REFERENCES

1. E. Popper, Clujul Medical, **1957,** 151.
2. E. Popper, N. Ariton, L. Proinov, R. Crăciuneanu, Farmacia, **6,** 299 (1957).
3. — Rev. Chimie ASIT., **9,** 594 (1957).
4. E. Popper, V. Junie, L. Popa, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., Cluj, 89 (1956).
5. E. Popper, L. Popa, V. Junie, L. Roman, Clujul Medical, **1960,** 99.
6. — Farmacia, **5,** 423 (1958).
7. — Rev. Chimie ASIT, **6,** 302 (1958).
8. — Rev. Chimie ASIT, **1,** 44 (1960).
9. — Rev. Chimie ASIT, **11,** 341 (1960).
10. E. Popper, L. Proinov, L. Crăciuneanu, Rev. Chimie ASIT, **6,** 349 (1959).
11. E. Popper, L. Crăciuneanu, N. Ariton, Rev. Chimie ASIT, **4,** 216 (1958).
12. E. Popper, L. Popa, V. Junie, L. Roman, Rev. Chimie ASIT, **11,** 714 (1957).
13. — Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R. Cluj, **8,** 269 (1957).
14. E. Popper, L. Proinov, L. Crăciuneanu, Rev. Chimie ASIT, **9,** 527 (1959).
15. — Rev. Chimie ASIT, **9,** 557 (1961).
16. E. Popper, L. Popa, R. Proinov, R. Crăciuneanu, L. Roman, Farmacia, **1,** 19 (1961).
17. E. Popper, L. Proinov, L. Crăciuneanu, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **9,** 397 (1961).
18. E. Popper, Clujul Medical, **1957,** 152.
19. E. Popper, N. Ariton, L. Crăciuneanu, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., Cluj, **7,** 85 (1956)
20. E. Popper, N. Ariton, R. Crăciuneanu, Farmacia, **6,** 491 (1959).

ÉTUDE CINÉTIQUE ET MORPHOLOGIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DU FORMIATE DE NICKEL

PAR

M. PRETTRE et R. BACHELARD

(Lyon—Villeurbanne)

Les travaux résumés dans ce mémoire concernent les caractères morphologiques et l'activité catalytique des nickels divisés obtenus par dissociation du formiate de nickel. Les auteurs étudient la déshydratation du formiate de nickel, la dissociation du formiate de nickel anhydre, ainsi que le mécanisme de la dissociation du formiate de nickel anhydre.

Les résultats obtenus montrent que les formiates « dopés » par des impuretés ont, à une dose optimum, le plus fort effet de promotion texturale; dans le cas spécial des parois métalliques diffusantes on doit partir de formiate pur et diriger les conditions de traitement pour aboutir à l'état de fragmentation désiré.

Parmi les procédés de fabrication de catalyseurs empiriquement mis au point pour les besoins techniques, ceux faisant appel à plusieurs opérations successives de voie sèche, ont fréquemment donné lieu à des interprétations contradictoires, tant en ce qui concerne l'influence de nombreux paramètres sur les qualités du solide actif que de ces qualités elles-mêmes. Ainsi, l'un des cas les mieux connus maintenant, celui des catalyseurs au fer de la synthèse de l'ammoniac, a fait longtemps l'objet d'affirmations opposées sur l'efficacité et le mode d'action de tel ou tel oxyde non réductible présent aux côtés du fer. Il a fallu procéder à une étude morphologique complète de toute une gamme de ces catalyseurs diversement promotés, puis analyser les résultats de cette étude à la lumière de nos connaissances sur les spinelles, pour aboutir à une compréhension exacte de l'effet promoteur en cause, comme pour définir des conditions d'élaboration de la phase spinelle qui permettent à la réduction de cette phase de fournir des masses de contact très actives et aussi résistantes que possible au frittage thermique.

Les mêmes indéterminations et contradictions subsistent dans la plupart des procédés de fabrication par voie sèche d'une phase active. C'est notamment le cas des catalyseurs au nickel, qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre des nombreuses variantes des trois groupes de méthodes de préparation des nickels catalytiques: réduction de l'oxyde pur ou sur support, dissociation thermique de sels tels que le formiate, l'oxalate, etc., obtention de « nickel squelette » ou « nickel de Raney » par élaboration puis attaque chimique d'alliage de nickel. De ces trois méthodes, la première a, depuis déjà quelque temps, cédé la place aux deux autres en raison de la plus grande activité des nickels de dissociation et des nickels de Raney, tels qu'ils sont préparés selon des méthodes empiriques.

Aucune de ces méthodes n'a fait pourtant l'objet d'une analyse scientifique complète des réactions donnant naissance à la phase active et l'on ignore tout des paramètres régissant les caractères morphologiques et l'activité en catalyse des nombreux nickels quotidiennement mis en œuvre dans les industries organiques. Une telle étude est particulièrement complexe en ce qui concerne les nickels de type Raney en raison de la nature du réactif solide servant à sa préparation, un alliage polyphasé plus ou moins éloigné de l'état d'équilibre et souvent assez riche en éléments autres que le nickel et le métal ou métalloïde à éliminer par attaque chimique. Elle est plus simple pour les nickels de dissociation puisque le réactif solide de départ peut aisément être défini avec précision et que l'évolution du solide au cours de la réaction ou des réactions successives conduisant au métal, n'oppose aucune difficulté à une analyse cinétique détaillée au moyen de méthodes très sensibles.

L'intérêt actuel de recherches extensives sur les procédés d'élaboration et les propriétés morphologiques des nickels actifs réside dans les utilisations sans cesse plus diverses du nickel divisé dans des domaines plus ou moins éloignés de la catalyse de contact: métaux et alliages frittés, matériaux magnétiques, plaques d'accumulateurs, parois diffusantes pour piles à combustible, etc. Certaines de ces applications techniques impliquent l'étude de propriétés physiques du métal — propriétés magnétiques ou électrochimiques par exemple — que l'on n'examine presque jamais quand il s'agit d'un catalyseur. Il y a lieu d'espérer que la confrontation des propriétés d'une même surface active en catalyse et, par exemple, en électrochimie, bénéficie à l'une et l'autre des disciplines en cause.

Ces considérations ont conduit l'Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S. à aborder en 1955 une étude détaillée des procédés d'élaboration et des propriétés morphologiques des nickels actifs. Les efforts se sont concentrés sur deux groupes de catalyseurs: les nickels de dissociation des sels et les nickels de type Raney. Les travaux résumés dans ce mémoire concernent uniquement les nickels divisés obtenus par dissociation du formiate de nickel.

I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les réactions de déshydratation puis de décomposition du formiate de nickel $Ni(HCOO)_2$, $2\ H_2O$ impliquant de notables pertes de poids de phases condensées, la méthode la plus commode pour l'étude cinétique de ces évolutions est la thermogravimétrie. Pour définir, du début à la fin des deux réactions, certains des caractères morphologiques des solides en cause (surface spécifique et éventuellement porosité fine), l'adsorption physique à très basse température d'un gaz chimiquement inerte (méthode B.E.T. et méthodes dérivées) doit nécessairement être utilisée. Pour cela, la gravimétrie peut se substituer à la volumétrie plus habituellement employée. Un choix convenable de l'adsorbat (argon ou krypton) garantit une précision au moins égale. Il est alors possible d'effectuer, dans un même appareil thermogravimétrique, dont l'enceinte réactionnelle est alternativement maintenue aux températures des mesures cinétiques (ici 50 à 250°C) puis à la température d'ébullition de l'azote liquide (—196°), une réaction chimique plus ou moins complète, puis de mesurer les modifications que cette réaction a provoquées dans la surface spécifique du solide. Cet avantage est particulièrement précieux dans le cas présent, la dissociation des alcanoates de nickel conduisant à un métal pyrophorique dont le transfert d'un appareil à un autre présenterait quelques difficultés.

Les caractères cinétiques d'une réaction:

$$\text{solide} \rightarrow \text{solide} + \text{gaz}$$

dépendent souvent de l'état de division du réactif et, presque toujours, ces caractères influent à leur tour sur l'état de division du produit solide engendré par la réaction. Lorsqu'un catalyseur est le résultat d'une succession de réactions de l'état solide, le travail ne doit donc pas se limiter à l'étude de l'étape ultime, celle conduisant à la phase active. L'analyse cinétique des réactions antérieures et la connaissance des caractères morphologiques des « ascendants » solides du catalyseur sont absolument indispensables à une compréhension complète des qualités et performances de cette phase active.

Dans le cas présent, deux réactions doivent être étudiées cinétiquement:

$$\mathrm{Ni(HCOO)_2,\ 2\ H_2O} \rightarrow \mathrm{Ni(HCOO)_2} + 2\ \mathrm{H_2O} \qquad (1)$$

$$\mathrm{Ni(HCOO)_2} \rightarrow \mathrm{Ni} + x\mathrm{H_2} + (1-x)\ \mathrm{H_2O} + (1-x)\ \mathrm{CO} + (1+x)\ \mathrm{CO_2} \qquad (2)$$

Les propriétés morphologiques à définir concernent essentiellement trois solides: formiate hydraté, formiate anhydre et nickel, qui constituent les étapes de l'élaboration. Il faut en préciser les variations sous l'effet de tout paramètre, notamment sous l'action des impuretés dont certaines ne peuvent manquer d'exercer une action de *promotion texturale* en augmentant l'état de division du nickel. Mais la morphologie des solides intermédiaires est tout aussi intéressante à connaître. Ne serait-ce que dans la mesure où elle peut apporter des informations complémentaires sur le caractère topochimique des deux réactions qui sont successivement en cause.

Pour l'étude cinétique des deux réactions comme pour la mesure des surfaces spécifiques des solides, il a été fait usage d'un dispositif thermogravimétrique original mis au point entre 1950 et 1953 par Charles et Ivan Eyraud [1] dans les ateliers de l'Institut de Catalyse. C'est une balance à équilibrage magnétique automatique dont le schéma de principe et les dessins de face et profil sont reproduits sur la figure 1.

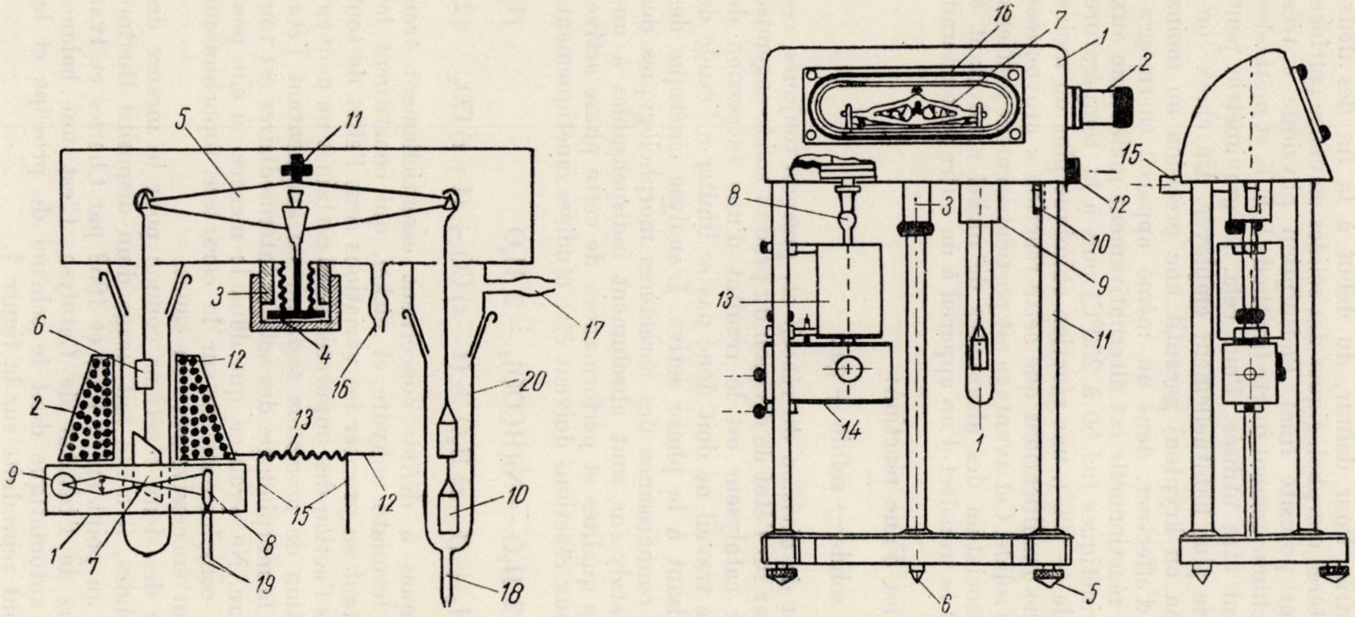


Fig. 1. — Schéma, vues de face et de profil de la thermobalance Ugine-Eyraud.

SCHÉMA DE PRINCIPE

1. Boîte à lumière
2. Bobine
3. Rampe hélicoïdale
4. Paroi plissée métallique
5. Fléau
6. Noyau de fer sans hystérésis
7. Volet
8. Cellule photoélectrique
9. Source lumineuse
10. Échantillon
11. Masselotte
12. Vers l'amplificateur
13. Chute ohmique
14. Tare
15. Vers l'enregistreur
16. 17. 18. Prise de vide

RÉALISATION PRATIQUE

1. Coffre à vide
2. Commande de manipulation de poids
3. Commande de relevage du fléau
4. Base
5. Socle réglable
6. Socle fixe
7. Fléau
8. Ajutage du système de compensation
9. Ajutage d'analyse
10. Rodage vide
11. Colonne
12. Valve de fuite réglable
13. Bobine
14. Boîte à lumière
15. Prise de vide
16. Hublot

Dans un coffre métallique étanche *1* (les deux dessins de droite) raccordé par le rodage *2* à un groupe à vide, des mesureurs de pression et des générateurs ou réserves de gaz, est placé un fléau normal de balance sensible au dixième de milligramme et supportant une charge maximale de 100 g, ainsi que les organes annexes (manipulateur de poids, dispositif de blocage, etc.). Au bras droit de ce fléau est suspendue une nacelle contenant l'échantillon. Au bras gauche (schéma de gauche), sont suspendus un noyau de fer *6* sans hystérésis et un volet *7*. Ce dernier s'interpose sur le trajet lumineux d'une source *9* vers une cellule photoélectrique *8*. Le noyau de fer est entouré par une bobine magnétique *2*. Tout déplacement du fléau entraîne une variation du flux lumineux reçu par la cellule photoélectrique. Celle-ci commande à travers un amplificateur une variation d'intensité du courant dans la bobine magnétique, variation qui rééquilibre le fléau. Cette même variation, ou celle de la différence de potentiel aux bornes de la bobine traduit donc les variations de poids de l'échantillon solide. Il est aisé de l'enregistrer sur un potentiomètre en fonction du temps (étude cinétique isotherme) ou de la température (étude thermogravimétrique).

Pour des variations plus limitées de poids, par exemple celles entraînées par une chimisorption, il a été fait appel à un dispositif plus sensible, une balance de type Mc Bain à ressort de quartz. Le ressort de quartz est placé dans un tube vertical thermostatisé. Ses élongations préalablement étalonnées sont suivies au moyen d'un cathétomètre appréciant 0,01 mm. L'échantillon est placé dans un second tube prolongeant celui du ressort. Ce tube est entouré soit d'un four électrique soit d'un vase Dewar.

II. ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DU FORMIATE DE NICKEL

Une première exploration des évolutions chimiques subies par le solide de départ, le formiate dihydraté de nickel, a montré qu'aussi bien en température croissante qu'à température constante, la transformation se produit en deux étapes successives nettement séparées, la déshydratation puis la décomposition du formiate devenu anhydre au préalable. Certaines des courbes de pertes relatives de poids en fonction du temps reproduites sur la figure 2, le montrent sans ambiguïté. Elles ont été obtenues aux températures constantes indiquées dans le vide dynamique fourni par un groupe de pompage puissant associé à un piège à azote liquide. Aux deux températures les plus faibles, 159 et 167°C, s'observe un palier très net correspondant à la fin du départ de l'eau du sel hydraté et précédant le début de la dissociation du sel anhydre.

Par contre, aux températures plus élevées les courbes enregistrées étaient moins probantes sur ce point. Il y avait lieu de se demander si la décomposition ne débute pas alors avant l'achèvement de la déshydratation. Pour obtenir une réponse claire à cette question, des expériences ont été réalisées dans des conditions différentes de celles précédemment réalisées et les courbes de perte de poids de certaines d'entre elles sont reproduites sur la figure 3. Les courbes *1*, *2* et *3* ont été obtenues à 167°C. La première dans les conditions habituelles de vide dynamique, les deux autres sous vide statique et ne diffèrent entre elles que par la température du piège où doit se condenser l'eau libérée par la déshydratation. Ce piège est maintenu à —196°C par l'azote liquide dans l'essai de la courbe *2* et à —78°C seulement au moyen d'anhydride carbonique solide dans l'essai de la courbe *3*. La présence de quantités faibles mais croissantes de vapeur d'eau au-dessus du solide entraîne une condensation moins rapide de cette eau et cela suffit à augmenter le temps séparant la fin de la déshydratation du début de la décomposition. Si le piège est maintenu à 0°, ce qui implique dans l'enceinte une pression de vapeur d'eau non négligeable, la dissociation du formiate anhydre est nettement inhibée, même à 193°C, température de l'essai ayant donné la courbe *4* de la figure 3.

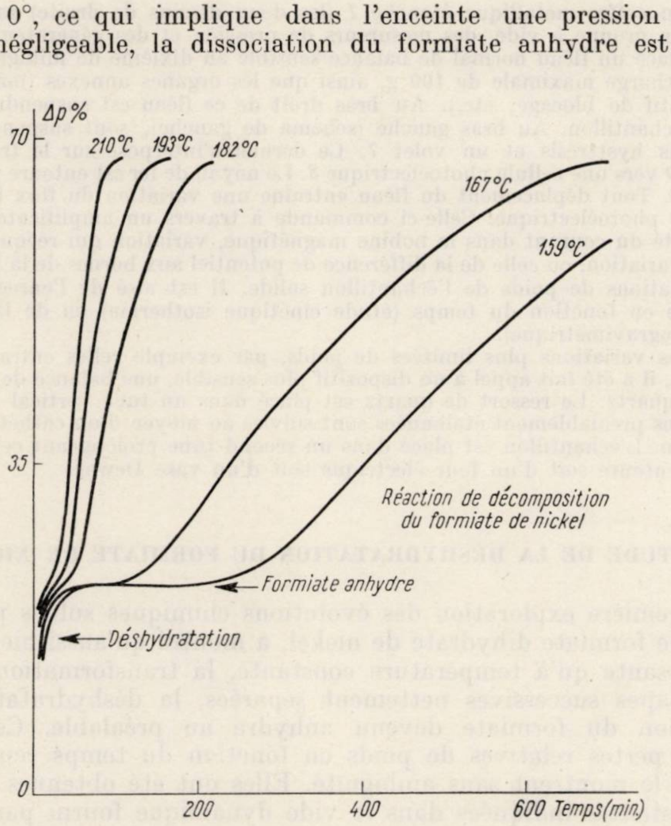


Fig. 2. — Déshydratation et dissociation isothermes du formiate de nickel à diverses températures sous vide dynamique.

Ces expériences prouvent qu'aussi longtemps que la déshydratation libère de la vapeur d'eau au sein du solide, la dissociation du formiate anhydre déjà engendré ne saurait débuter. Il n'y a donc pas lieu de craindre que cette dissociation vienne fausser l'étude gravimétrique de la déshydratation. Cette étude a été conduite, toujours sous le même vide dynamique, entre 50 et 100°C. Le solide est disposé en couche peu épaisse dans des nacelles plates de surface aussi grande que possible. Il a été vérifié que des variations sensibles de l'épaisseur de la couche — 1 à 3 mm — n'influent pas sur cette réaction.

Les courbes de la figure 4 reproduisent quelques-unes des variations relatives de poids enregistrées au cours de cette étude. Elles ont l'allure sigmoïde habituelle et se divisent en trois parties. Tout d'abord, une période initiale d'induction qui n'est importante qu'aux températures les plus faibles et correspond à la formation des premiers germes de formiate anhydre.

Y fait suite une période à vitesse croissante correspondant au développement des germes. Sauf quand l'évolution est très lente, l'ensemble de ces deux étapes ne concerne qu'une fraction très limitée de l'évolution globale, souvent moins de 10%. La réaction s'achève ensuite à vitesse décroissante et satisfait alors à une équation cinétique d'ordre constant, sauf dans les toutes dernières fractions de l'évolution où cet ordre tend à augmenter.

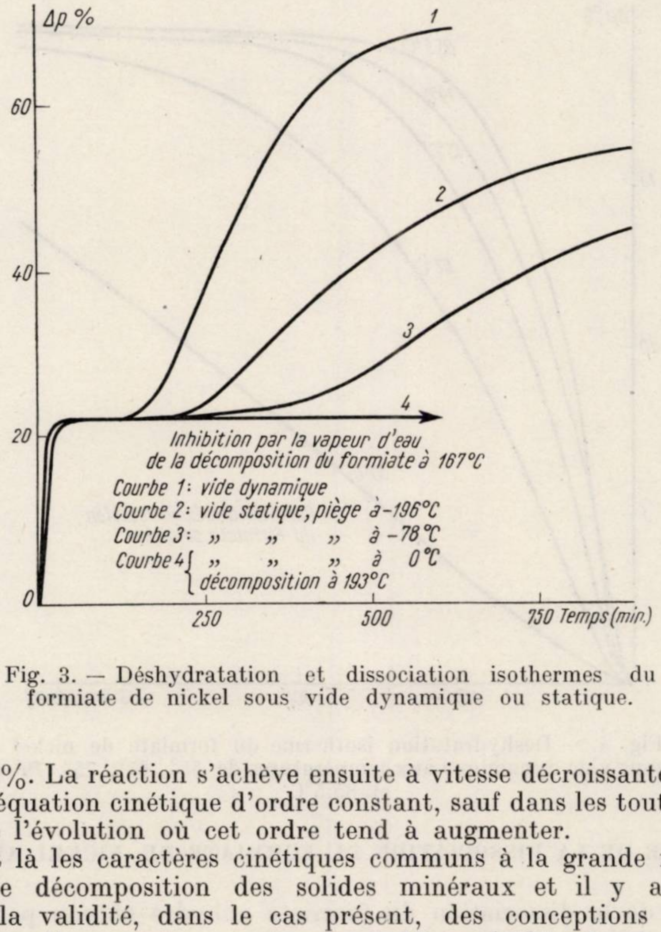


Fig. 3. — Déshydratation et dissociation isothermes du formiate de nickel sous vide dynamique ou statique.

Ce sont là les caractères cinétiques communs à la grande majorité des réactions de décomposition des solides minéraux et il y a donc lieu d'admettre la validité, dans le cas présent, des conceptions développées à ce sujet par divers auteurs, notamment Mampel [2], et selon lesquelles les germes se forment et croissent à la surface des grains du réactif solide durant les périodes d'induction et de vitesse croissante, puis que l'évolution se propage, durant la période à vitesse décroissante, de la surface au cœur des grains à vitesse constante, ce qui correspond, pour des grains de même taille et de forme sphérique, à la loi d'ordre 2/3 :

$$\frac{dx}{dt} = k.(1-x)^{2/3}.$$

Les expériences de déshydratation de nombreux échantillons de formiate de nickel de pureté et granulométrie différentes ont toutes satisfait à un ordre très voisin de 2/3, mais le plus souvent un peu supérieur, 0,70 environ. L'énergie d'activation déduite des vitesses spécifiques correspondant à cet ordre est de 15 kcal.

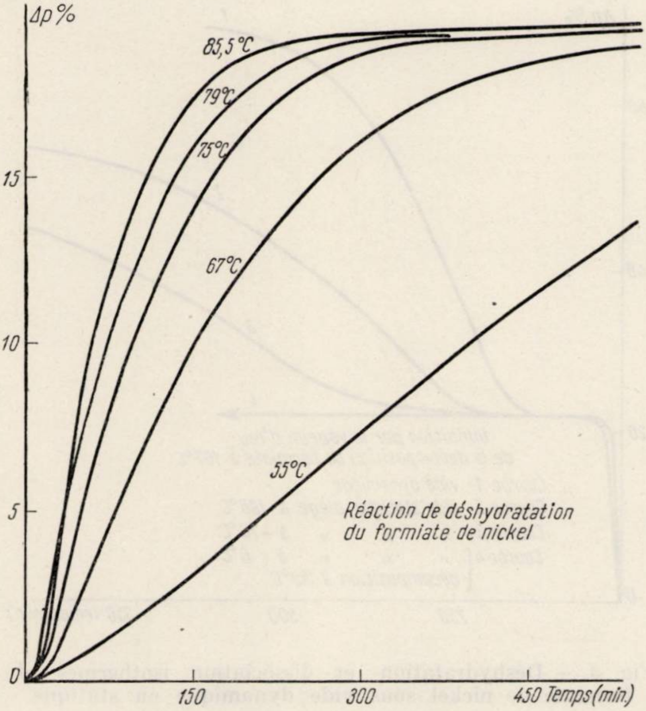


Fig. 4. — Déshydratation isotherme du formiate de nickel sous vide dynamique aux températures de 55°, 67°, 75°, 79° et 85,5°C.

III. ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DU FORMIATE DE NICKEL ANHYDRE

L'étude de la dissociation du formiate anhydre obtenu par déshydratation du réactif initial est nécessairement plus complexe que celle de l'obtention du sel anhydre. En effet, la vitesse de toute réaction de l'état solide dépend de l'état de fragmentation du réactif solide. Et, au cours des études précédentes, nous avons bien observé que le formiate se déshydrate d'autant plus vite qu'il est plus divisé. Mais il engendre un sel anhydre dont l'état de division dépend d'une part de la granulométrie du sel hydraté, d'autre part des conditions dans lesquelles se fait la déshydratation.

C'est pour cette raison que l'étude d'une réaction de l'état solide doit être associée à la mesure des surfaces spécifiques du réactif de départ et du solide final. Cela permet de définir une caractéristique essentielle de toute réaction de l'état solide: *l'effet de fragmentation de la réaction.*

Les mesures de surface spécifique nous ont révélé deux faits:

1° — Pour un même échantillon de formiate hydraté de granulométrie donnée, l'effet de fragmentation augmente avec la température à laquelle est faite la déshydratation.

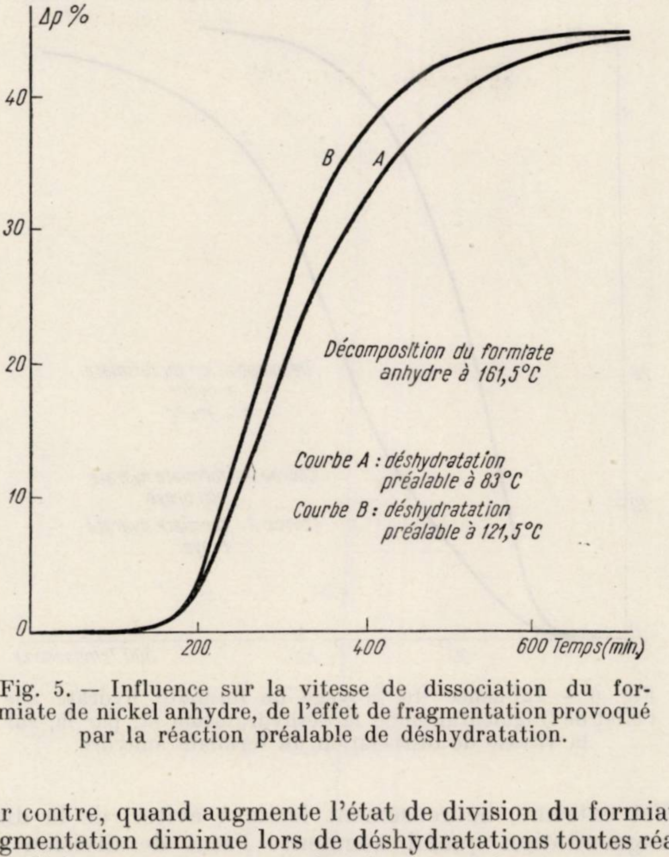


Fig. 5. — Influence sur la vitesse de dissociation du formiate de nickel anhydre, de l'effet de fragmentation provoqué par la réaction préalable de déshydratation.

2° — Par contre, quand augmente l'état de division du formiate hydraté, l'effet de fragmentation diminue lors de déshydratations toutes réalisées dans les mêmes conditions et notamment à même température.

Il est clair que l'ignorance des effets sur la surface spécifique, donc sur la vitesse de décomposition du formiate anhydre, qu'entraînent la granulométrie du formiate hydraté et les conditions de sa déshydratation, conduit à des résultats cinétiques en apparence incohérents dans l'étude de la dissociation du formiate anhydre. Il est aisé d'en donner des exemples.

Les deux courbes de la figure 5 montrent qu'à une même température (161,5°C) un formiate déshydraté à 83°C se décompose plus lentement que le même formiate déshydraté à 121,5°C. Il ne saurait donc jamais être question d'étudier la dissociation — certains expérimentateurs l'ont fait — à diverses températures en procédant chaque fois à la déshydratation avant décomposition. La vitesse de cette seconde réaction augmente alors avec la température non seulement à cause de l'effet normal de cette variable sur la dissociation, mais aussi parce que le formiate anhydre est d'autant plus fragmenté qu'il a été préparé à plus haute température.

Les courbes de la figure 6 traduisent un résultat presque paradoxal. Après déshydratation à une même température, un formiate devenu anhydre se décompose moins vite s'il a été fortement broyé avant d'être déshydraté.

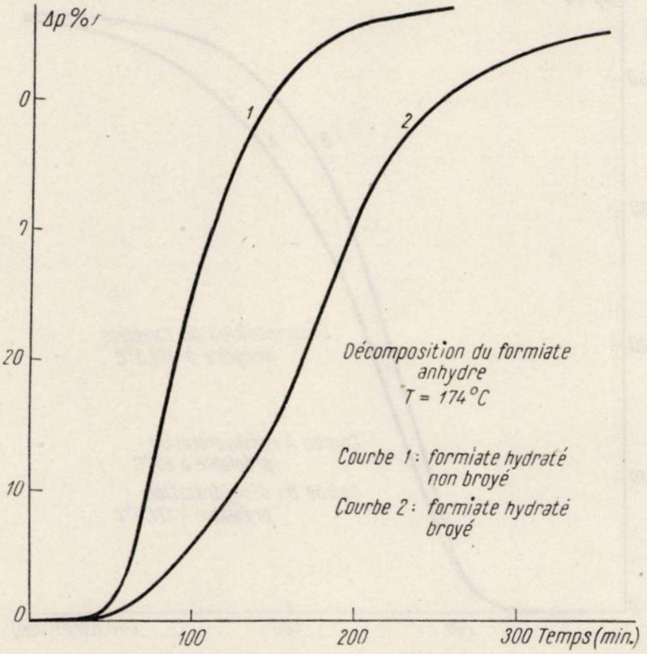


Fig. 6. — Influence du broyage du formiate hydraté sur l'effet de fragmentation de la déshydratation et, par là, sur la vitesse de dissociation du formiate anhydre.

C'est là l'effet extrême, heureusement facile à éviter, de la diminution de l'effet de fragmentation quand augmente l'état de division du formiate hydraté.

L'étude cinétique de la dissociation du formiate anhydre de nickel ne saurait donc fournir de résultats valables que si elle est faite en utilisant toujours le même sel hydraté dans le même état de division et si ce sel est toujours déshydraté dans les mêmes conditions. Mais toutes ces précautions ne sont pas encore suffisantes. Les quatre courbes de la figure 7 montrent immédiatement l'influence d'un paramètre supplémentaire quoique, lui aussi, prévisible : l'épaisseur de la couche de réactif. A toute température, la vitesse de réaction diminue quand cette épaisseur augmente.

Des anomalies de ce genre ont déjà été observées par nombre d'expérimentateurs. Dans le laboratoire où ont été menés à bien les travaux résumés ici, il avait été constaté en particulier que la dissociation sous vide de l'hydroxyde de nickel ne satisfait à l'ordre 2/3 que si le réactif est disposé en couche mince dans l'enceinte réactionnelle. Disposé en couche épaisse dans un récipient cylindrique étroit et profond, l'hydroxyde se décompose selon une réaction dont l'ordre apparent est nul. La réaction se propage alors à vitesse constante de haut en bas de la couche d'hydroxyde, ce que l'observation directe permet de constater par le changement de couleur [3].

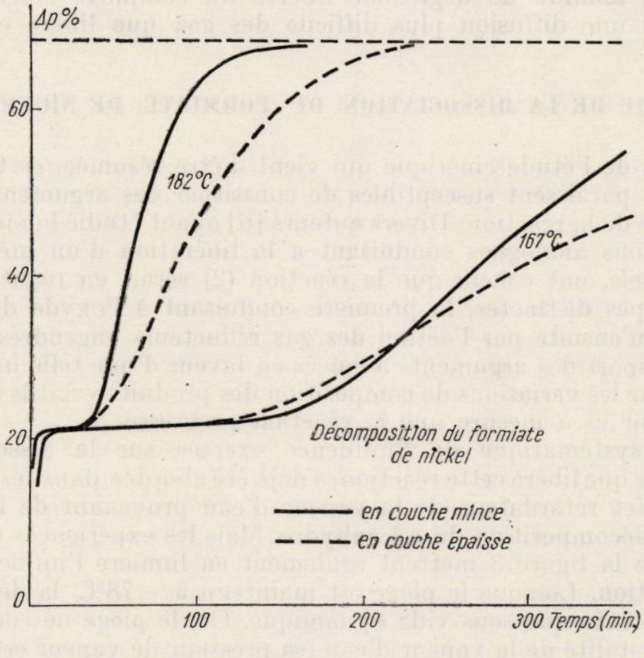


Fig. 7. — Influence de l'épaisseur de la couche de formiate anhydre sur sa vitesse de dissociation.

Dans le cas présent, une augmentation de l'épaisseur de la couche de réactif perturbe moins les caractères cinétiques de la dissociation. Dans sa période à vitesse décroissante la réaction a toujours un ordre très voisin de 2/3. L'épaisseur de la couche n'influe que sur la constante de vitesse et sur ses variations avec la température, du moins durant cette période. Mais quand augmente cette épaisseur, on observe toujours une diminution du taux de transformation auquel s'achève la période à vitesse croissante.

La germination et le développement des germes à la surface des grains sont donc terminés plus tôt dans une couche épaisse. Ceci ne paraît pouvoir s'expliquer que par la théorie de la contamination formulée par Eroféïev [4]. Dans les échantillons plus tassés du fait de l'épaisseur de la couche, les germes déjà formés à la surface d'un grain peuvent faciliter l'apparition de nouveaux germes sur les surfaces en contact des grains voisins.

Bien que tout formiate anhydre se décompose plus vite en couche mince qu'en couche épaisse, l'énergie d'activation de la dissociation est plus élevée en couche mince: 42 kcal, qu'en couche épaisse: 30 kcal seulement. Cela peut s'interpréter de deux manières différentes. On peut y voir un effet de compensation déjà observé dans d'autres réactions de l'état solide [5]. Mais on peut aussi invoquer l'intervention de processus retardateurs de diffusion, processus qui abaissent l'énergie apparente d'activation en même temps que la vitesse. Les deux phénomènes ne sont du reste peut-être pas indépendants. Le nombre de degrés de liberté du complexe activé peut être influencé par une diffusion plus difficile des gaz que libère ce complexe.

IV. MÉCANISME DE LA DISSOCIATION DU FORMIATE DE NICKEL ANHYDRE

Au cours de l'étude cinétique qui vient d'être résumée, certaines observations faites paraissent susceptibles de constituer des arguments en faveur du mécanisme de la réaction. Divers auteurs [6] ayant étudié la même réaction ou des réactions analogues conduisant à la libération d'un métal à partir d'un de ses sels, ont conclu que la réaction (2) serait en réalité constituée par deux étapes distinctes, la première conduisant à l'oxyde du métal qui n'est libéré qu'ensuite par l'action des gaz réducteurs engendrés par l'anion du sel. La plupart des arguments avancés en faveur d'une telle interprétation sont fondés sur les variations de composition des produits volatils de la décomposition au fur et à mesure que la réaction progresse.

L'étude systématique de l'influence exercée sur la dissociation par chacun des gaz que libère cette réaction, a déjà été abordée dans les expériences montrant l'effet retardateur de la vapeur d'eau provenant de la déshydratation sur la décomposition du sel anhydre. Mais les expériences ayant fourni les courbes de la figure 3 mettent également en lumière l'influence des gaz de la dissociation. Lorsque le piège est maintenu à —78°C, la décomposition est bien plus lente que sous vide dynamique. Or, le piège ne condense alors que la quasi totalité de la vapeur d'eau (sa pression de vapeur est de 0,00056 mm à cette température) mais pas le gaz carbonique, à fortiori ni l'hydrogène ni l'oxyde de carbone. Et pourtant les pressions partielles de chacun de ces gaz demeurent très faibles en raison du poids réduit de l'échantillon (100—120 mg) et du grand volume de l'enceinte réactionnelle.

Il était donc nécessaire d'examiner séparément l'influence des pressions limitées de chacun des gaz libérés par la dissociation. Les courbes de la figure 8 donnent quelques exemples des effets observés. Elles permettent de comparer à une même température les vitesses de décomposition d'échantillons identiques, d'une part sous vide dynamique, d'autre part sous une pression de 50 mm des quatre gaz suivants: hydrogène, oxyde de carbone, gaz carbonique et azote. La pression a été fixée à cette valeur de manière que la réaction, qui libère progressivement les trois premiers gaz, ne puisse en augmenter la pression de plus de 1 à 2%.

Ces courbes suffisent à montrer que les deux gaz réducteurs — hydrogène et oxyde de carbone — ne font, comme l'azote, que ralentir l'évolution sans en modifier le terme qui est toujours la libération complète du métal. Le gaz carbonique, au contraire, ne se contente pas de freiner la dissociation, il limite la perte de poids à une valeur inférieure à celle prévue.

Des doses très faibles d'oxygène suffisent à stopper toute évolution, ce qui n'a rien de surprenant. C'est ce que montre la courbe de la figure 9 concernant une expérience où 5 mm d'oxygène ont été ajoutés aux 50 mm de gaz carbonique. Mais dès que l'on injecte de l'hydrogène qui, grâce aux propriétés catalytiques de NiO, consomme l'oxygène initialement introduit, la réaction reprend son cours et évolue comme on l'a déjà observé en présence du gaz carbonique.

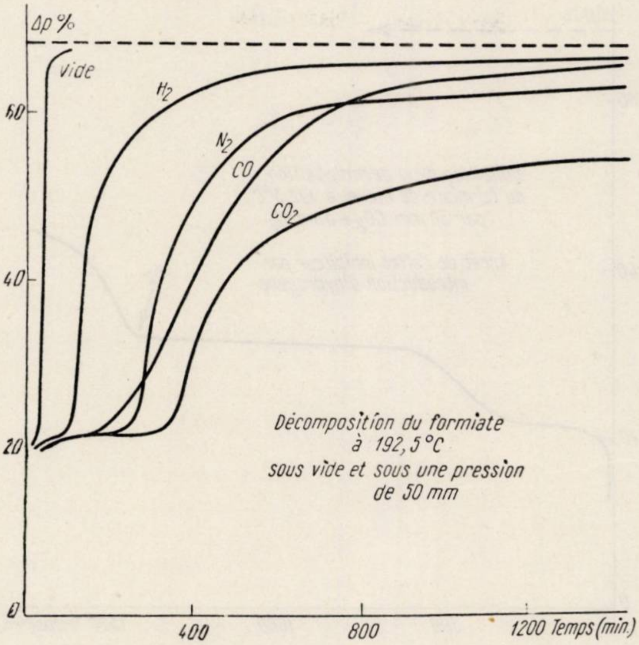


Fig. 8. — Influence d'une pression de 50 mm de divers gaz sur la vitesse de dissociation du formiate de nickel.

Pour expliquer l'effet du gaz carbonique, il ne saurait être question d'envisager, du fait de sa présence, un déplacement de l'équilibre:

$$\mathrm{Ni} + \mathrm{CO_2} \rightleftarrows \mathrm{NiO} + \mathrm{CO}. \qquad (3)$$

Les données thermodynamiques condamnent une telle interprétation. La valeur élevée de la variation d'énergie libre de Gibbs, +11,6 kcal, donne pour rapport des pressions de CO et CO_2 à l'équilibre à 200°C: $4{,}37 . 10^{-6}$, et la dissociation, qui n'est pas stoppée mais ralentie, a tôt fait de libérer de l'oxyde de carbone et (ou) de l'hydrogène en quantités qui font atteindre à ce rapport des valeurs comprises entre 10^{-3} et 10^{-2}.

Par contre, si le formiate engendre transitoirement l'oxyde de nickel — et il ne peut manquer de le faire dès que l'enceinte contient des traces d'oxygène — une inhibition partielle de la réaction est possible du fait de la carbonatation de cet oxyde. La variation d'énergie libre de la réaction :

$$NiO + CO_2 \rightleftarrows NiCO_3 \qquad (4)$$

est de —3,3 kcal à 473°K, soit une pression d'équilibre de 22 mm de gaz carbonique. Et c'est pour des pressions plus élevées de ce gaz que nous observons une perte de poids finale toujours nettement inférieure à celle correspondant à la transformation totale du formiate en nickel métallique.

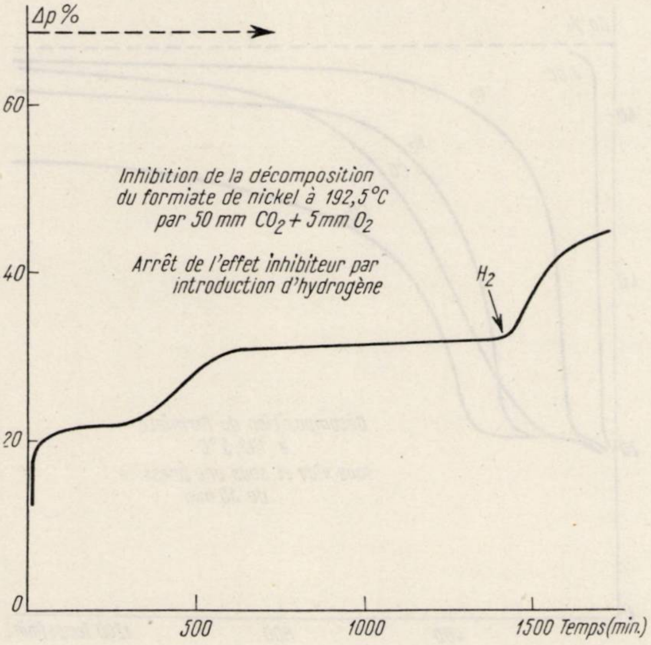


Fig. 9. — Effets de l'oxygène et du gaz carbonique sur la dissociation du formiate de nickel.

Il semble que seule la carbonatation superficielle du produit solide engendré par la décomposition du formiate puisse expliquer l'effet du gaz carbonique en demeurant en accord avec les données thermodynamiques sur le nickel, son oxyde et son carbonate anhydre en *cristaux parfaits*. Mais pour que la carbonatation puisse avoir lieu, il faut que préexiste l'oxyde de nickel. Nos résultats militeraient donc eux aussi en faveur de la formation passagère de l'oxyde durant la décomposition du formiate conduisant finalement au métal.

La plus grande prudence s'impose cependant à ce sujet, ne serait-ce que parce qu'aucune de nos expériences sur la dissociation n'a décelé la moindre anomalie susceptible de correspondre à une évolution constituée par deux étapes distinctes. D'autre part, il ne faut pas oublier que ces expériences portent sur des solides très divisés dont les propriétés thermodynamiques s'écartent d'autant plus de celles des solides parfaits correspondants, que s'accroissent davantage leur état de division et le désordre à l'intérieur de cristallites de plus en plus petits.

V. ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DU FORMIATE DE NICKEL ET DE SES PRODUITS DE DÉSHYDRATATION ET DE DISSOCIATION

Nous avons déjà signalé que formiate hydraté et formiate anhydre utilisés dans les études cinétiques avaient fait l'objet de mesures de surface spécifique par la méthode B. E. T. mise en œuvre sous forme gravimétrique et en utilisant comme adsorbat l'argon à la température de l'azote liquide. Il en a été naturellement de même pour les échantillons de nickel engendrés à partir du formiate anhydre.

Pour tous les échantillons de formiate hydraté ou anhydre et de métal, les isothermes sont du type II de la classification de Brunauer et aucune hystérésis n'est décelable au moyen de l'isotherme de désorption. Il s'agit donc de solides exempts de microporosité et dans lesquels de gros pores ne pourraient être mis en évidence que par porosimétrie au mercure, ce que rendent difficile pour le métal sa pyrophoricité et sa déformabilité sous pression élevée. L'adsorption physique d'argon n'a donc fourni que la surface spécifique de chaque échantillon. Mais cette seule information permet de dégager des renseignements importants sur les conditions propres à l'obtention de nickel très divisé à partir du formiate.

Les résultats qui vont être cités concernent tous des échantillons de formiate hydraté qui ont été déshydratés à 130°C et décomposés vers 180°C, les deux réactions étant conduites sous le même vide dynamique que pour les études cinétiques ayant fourni l'ordre et les énergies d'activation des deux réactions. Il va sans dire qu'ont été examinées également l'influence de la température de chacune des réactions et celle des pressions croissantes de gaz ne modifiant pas l'état final du solide.

Le tableau 1 met en lumière l'influence de l'état de division du formiate hydraté sur l'état de division du sel anhydre et du nickel. Il s'agit ici d'un formiate technique renfermant de petites doses de diverses impuretés, 0,5% environ, essentiellement Fe, Co et Mg à des doses comparables. Formiate anhydre et nickel successivement engendrés ont des surfaces spécifiques

Tableau 1

Matière première	surfaces spécifiques (m^2/g) formiate hydraté	formiate anhydre	nickel
formiate technique non broyé	0,9	3,5	46
formiate technique broyé	4,1	5,9	52,4
formiate pur	1,3	3,9	4,2

supérieures à celle des deux solides de départ. Mais l'*effet de fragmentation* que provoque chacune des réactions est plus faible quand on part d'un produit broyé. Cet effet peut être calculé approximativement de la manière suivante.

Le diamètre moyen des grains de chaque solide est déduit de sa surface spécifique et de sa densité. Tenant compte de la diminution de masse entraînée par une réaction, il est aisé de calculer le nombre de grains du produit solide qu'engendre chaque gramme du réactif initial. Pour les trois groupes d'expériences du tableau 1, on obtient les résultats du tableau 2.

Tableau 2

Matière première	état physique	diamètre moyen des grains (microns)	nombre de grains par g. de formiate hydraté	effets de fragmentation	
				effets successifs	effet global
formiate technique non broyé	hydraté	2,76	$4,2.10^{10}$	36	$4,8.10^{5}$
	anhydre	0,76	$1,5.10^{12}$	$1,3.10^{4}$	
	métal	0,015	$2,0.10^{16}$		
formiate technique broyé	hydraté	0,67	$2,9.10^{12}$	2,3	$1,0.10^{4}$
	anhydre	0,46	$6,9.10^{12}$	$4,3.10^{3}$	
	métal	0,013	$3,0.10^{16}$		
formiate pur	hydraté	2,3	$7,6.10^{10}$	26	220
	anhydre	0,70	$2,0.10^{12}$	8,5	
	métal	0,16	$1,7.10^{13}$		

L'effet de fragmentation de l'évolution complète s'élève à $4,8.10^{5}$ ou $1,0.10^{4}$ selon que le formiate technique est décomposé tel quel ou après broyage. Il n'y a donc pas lieu de rechercher un état de division poussé du formiate hydraté pour obtenir un nickel très divisé. D'autres paramètres sont beaucoup plus efficaces.

De nombreux travaux, notamment ceux de Langenbeck [7], de Balandin [8], de Rienäcker [9] ont montré l'influence favorable de la magnésie sur l'activité catalytique du nickel obtenu à partir de cristaux mixtes de formiate de nickel et de magnésium. Et Rienäcker a établi que la surface spécifique des catalyseurs ainsi obtenus augmente avec leur teneur en magnésie.

Les données numériques des tableaux 1 et 2 prouvent à elles seules que le formiate hydraté pur, seul utilisable pour une étude cinétique, bien qu'il ait une surface spécifique de même ordre de grandeur qu'un formiate technique, qu'il engendre un formiate anhydre aussi fragmenté que celui fourni par le formiate hydraté technique, ne conduit finalement qu'à un métal de surface spécifique 11 à 12,5 fois plus faible que le métal obtenu à partir du sel technique à quelque 0,5% d'impuretés. C'est évidemment à certaines de ces impuretés qu'il faut attribuer l'état de division bien plus poussée du nickel les renfermant.

L'introduction, dans un formiate hydraté pur, de doses connues d'ions calcium ou magnésium confirme pleinement ces conclusions. C'est ce que montrent les quelques données numériques rassemblées dans le tableau 3.

Les quatre formiates de départ dont la nature et la dose d'impureté — naturellement un métal non réductible — sont connues, ont la même surface spécifique, ayant été préparés dans les mêmes conditions. La réaction de déshydratation conduit également à des sels anhydres de même état de division. La dose et la nature de l'impureté n'exercent aucune influence sur l'effet de fragmentation de cette première réaction.

Tableau 3

Teneur en impureté du formiate (g/100g Ni)	surfaces spécifiques (m^2/g)		
	formiate hydraté	formiate anhydre	nickel
négligeable	1,3	3,9	4,2
0,39 g Ca	0,2	3,8	26,0
0,80 g Ca	0,1—0,2	3,8	44,0
3,20 g Ca	0,4	3,7	60,2
0,34 g Mg	0,2—0,3	3,8	23,1

Il n'en est plus du tout de même pour la dissociation des formiates anhydres. Le métal obtenu est d'autant plus divisé que la dose d'impureté est plus élevée. Mais, comme le montrent les données concernant les échantillons de métal renfermant du calcium, ce sont les premières doses d'impureté non réductible qui ont le plus fort effet de fragmentation. De même, on voit qu'à concentration pondérale égale, magnésie et chaux ont des effets comparables, donc qu'à concentration moléculaire égale, la magnésie est plus efficace que la chaux. Il est vrai que le magnésium, à l'opposé du calcium, satisfait ici à la règle de Grimm sur l'isomorphie.

Rienäcker, qui a décelé le premier l'accroissement de surface spécifique des catalyseurs Ni—MgO obtenus par dissociation de formiates mixtes de nickel et magnésium, a attribué la forte surface spécifique de ces solides actifs à la présence de magnésie très divisée à côté du nickel. Cela se conçoit pour des nickels préparés à partir de formiates riches en magnésium. Mais si l'on adoptait ce point de vue pour notre nickel à 3,4 mg de Mg par gramme de nickel, cela conduirait à attribuer une surface de $23{,}1 - 4{,}1 = 19$ m² à 5,7 mg de magnésie qui aurait donc une surface spécifique invraisemblable, 3500 à 4000 m²/g.

Il est bien plus vraisemblable d'admettre que chaux et magnésie exercent ici un effet de *promotion texturale*. Prenant naissance en même temps que le nickel, ces oxydes font obstacle au grossissement des cristallites de nickel parce qu'ils les recouvrent au moins partiellement.

Si cette interprétation, reconnue valable dans d'autres cas (promoteurs des catalyseurs de synthèse de l'ammoniac) est exacte, il suffit de la vérifier par chimisorption de l'oxyde de carbone à très basse température. Sur tout solide, ce gaz donne lieu alors à adsorption physique multimoléculaire et réversible. Mais si tout ou partie de la surface est celle d'un métal tel que le fer ou le nickel, il y a simultanément chimisorption unimoléculaire et irréversible, et cela uniquement sur la portion métallique de la surface [10].

Il suffit donc d'éliminer par pompage l'oxyde de carbone adsorbé physiquement et de mesurer la quantité d'oxyde de carbone restant fixée sur le solide pour en déduire la fraction métallique de la surface totale. Le calcul est conduit en admettant que chaque atome métallique superficiel fixe une molécule CO.

Les données numériques du tableau 4 résument les résultats de deux expériences conduites selon ces principes et réalisées dans une balance de McBain à ressort de quartz. Elles concernent le nickel de faible surface spécifique préparé à partir de formiate pur et le nickel à grande surface obtenu à partir du formiate le plus riche en calcium du tableau 3.

Tableau 4

Origine du nickel:	formiate pur	formiate à 3,2g Ca/100g Ni
surface spécifique (m²/g)	4,2	60,2
nombre de sites d'adsorption par gramme	$6{,}15.10^{19}$	$8{,}91.10^{20}$
nombre de molécules CO adsorbées par gramme	$5{,}91.10^{19}$	$2{,}63.10^{20}$
taux de recouvrement de la surface	0,96	0,30

On voit que le nickel pur est à peu près totalement recouvert d'oxyde de carbone chimisorbé. Au contraire, l'oxyde de carbone ne se fixe que sur 30% de la surface du « nickel » renfermant environ 4% de chaux comme promoteur (ou la dose correspondante de formiate de calcium non décomposé). Soixante-dix pour cent de la surface des cristallites de nickel sont recouverts par le promoteur. Il n'en demeure pas moins que, par unité de poids, la surface métallique de l'échantillon promoté est 4,3 fois plus grande que celle du métal pur. Et, bien entendu, la résistance au frittage thermique ou mécanique est accrue dans de très fortes proportions. L'effet de promotion texturale est ainsi démontré.

CONCLUSIONS

Il n'est guère besoin de dégager des conclusions d'un travail dont les conséquences apparaissent dès qu'en sont connus les résultats. En matière de fabrication de catalyseur ou de tout autre solide divisé, une étude simple, soucieuse seulement de ne négliger aucun paramètre, suffit à substituer à des recettes incertaines une méthode d'efficacité connue, parce que fondée sur une information cohérente et complète. Dans leur grande majorité, les paramètres susceptibles d'intervenir peuvent être définis à priori et l'expérience révèle rapidement ceux que la logique n'imposait pas.

Sur la base d'une telle information, il devient aisé de définir la matière première et les conditions des traitements à lui faire subir, en fonction de l'objectif à atteindre. En ce qui concerne le nickel divisé, le spécialiste de catalyse fera appel à des formiates « dopés » par des impuretés ayant le plus fort effet de promotion texturale, et cela à la dose optimum. Au contraire, le spécialiste de parois métalliques diffusantes devra, dans certains cas au moins, partir de formiate pur et jouer uniquement sur les conditions des traitements pour aboutir à l'état de fragmentation désiré, si la paroi diffusante ne peut, en raison de son emploi, contenir la moindre impureté promotrice.

Institut de Recherches sur la
Catalyse du C.N.R.S.
Lyon — Villeurbanne
(France)

Manuscrit reçu à la rédaction le 13 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. Voir Goton, Thèse, Lyon, 1955.
2. Mampel, Z. physikal. Chem., **A 187,** 43 et 235 (1940).
3. Teichner, Marcellini, Rue, Adv. in Catalysis, **9,** 458 (1957).
4. Eroféïev, Thèse, Moscou, 1939.
5. Cremer, Adv. in Catalysis, **7,** 75 (1955).
6. Riban, Bull. Soc. Chim. France **2,** 108 (1882).
   Hoffmann, Schumpelt, Ber. d. chem. Ges., **49,** 303 (1890).
   Brochet, Bull. Soc. Chim. France, **4,** 27 et 897 (1920).
   Caujolle, C. R. Acad. Sci. Paris, **208,** 445 (1939).
   Баландин, Грегориан, Янишева, Сб. общей химии, **10,** 1031 (1940).
   Bircumshaw, Edwards, J. chem. Soc., **50,** 1800 (1950).
   Корниенко, Украин. хим. сб., **18,** 579 (1952).
   Krogman, Angew. Chem., **69,** 22 et 718 (1957).
7. Langenbeck, Giller, Z. anorg. u. allg. Chem., **272,** 64 (1953).
   Langenbeck, Angew. Chem., **68,** 453 (1956).
8. Фрейдлин, Баландин, Руднева, Докл. Акад. Наук СССР, **4,** 436 (1957).
9. Rienäcker et collaborateurs, Z. anorg. u. allg. Chem., **279,** 59 (1955).
10. Emmett, Brunauer, J. Amer. chem. Soc., **59,** 310 (1937).

ÜBER DIE REAKTIONEN VON 2-VINYLPYRIDIN MIT ALIPHATISCHEN DIAMINEN

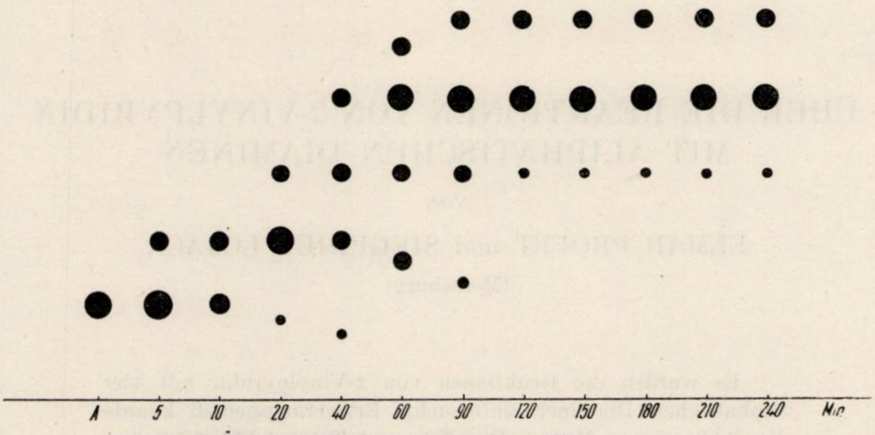
VON

ELMAR PROFFT und SIEGFRIED LOJACK

(Merseburg)

Es wurden die Reaktionen von 2-Vinylpyridin mit vier aliphatischen Diaminen untersucht. Erwartungsgemäß konnte die Bildung von Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Additionsverbindungen beobachtet werden. Die besten Arbeitsbedingungen für die Gewinnung der jeweiligen Addukte wurden erarbeitet. Einblicke in den Reaktionsmechanismus wurden durch papierchromatographische Trennung gewonnen. Die erhaltenen neuartigen Amine wurden in ihrer Konstitution durch Umsetzungen mit Äthylenoxyd zu Aminoalkoholen, durch Ringschluß dieser zu Morpholinen, durch Reaktion mit Acrylnitril zu Cyanoäthylverbindungen, durch Ketenisierung und andere Maßnahmen einwandfrei bewiesen. Diazotierung des N,N-Bis-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-äthylendiamins ließ erkennen, daß bei Reaktion der Diamine mit 2 Mol 2-Vinylpyridin die Addition in N,N-Stellung erfolgt.

In Fortsetzung der Arbeiten des einen von uns [1] studierten wir das Verhalten des 2-Vinylpyridins gegenüber aliphatischen Diaminen. Solche Reaktionen sind insofern von besonderem Interesse, als hierbei mono-, di-, tri- und tetrasubstituierte Verbindungen erwartet werden können, die ihrerseits noch reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten und so weiteren chemischen Umsetzungen leicht zugänglich sind. Es wurden die Reaktionen von 2-Vinylpyridin mit Äthylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin und Oktamethylendiamin untersucht. Der Reaktionsablauf konnte papierchromatographisch verfolgt werden. Als Steigflüssigkeit verwendeten wir hierbei das „Patridge-Gemisch“, zum Entwickeln eine 0,2%ige Lösung von Ninhydrin in Butanol. Die getrennten Verbindungen zeichnen sich als blaue bzw. braune Flecke ab. Der Reaktionsablauf gestaltet sich nach dem Papierchromatogramm derart, daß nacheinander ein, zwei, drei und schließlich alle vier Wasserstoffatome der Diamine mit Vinylpyridin reagieren. Der Zeitpunkt der Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte kann verhältnismäßig gut bestimmt werden, wodurch die Festlegung der jeweils günstigsten Reaktionsbedingungen zur Darstellung der gewünschten Verbindungen erleichtert wird.



6 g Äthylendiamin. 35g Vinylpyridin. 2,5 % Eisessig. 150 °C

Bild 1

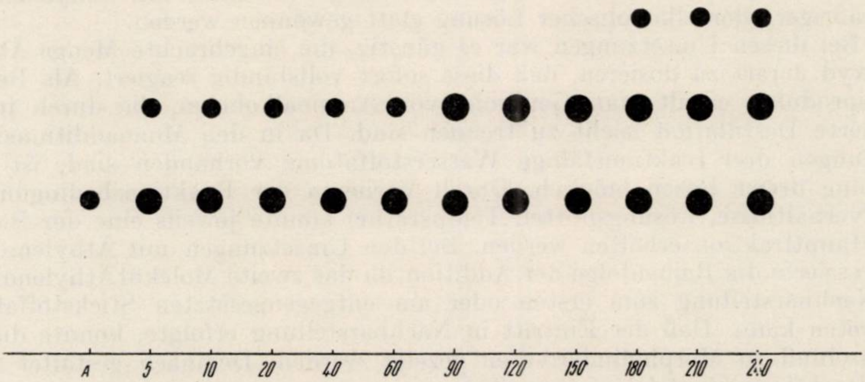
Zur Festlegung der günstigsten Reaktionsbedingungen wurden die verschiedensten Einflüsse auf den Reaktionsablauf untersucht. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Reaktionsdauer in steigendem Maße höher addierte Verbindungen gebildet werden. Bild 1 zeigt ein Chromatogramm der Umsetzung von 2-Vinylpyridin mit Äthylendiamin.

Im Chromatogramm wird deutlich: Nach 5 Minuten tritt Bildung der Monoadditionsverbindung ein. Nach 20 Minuten tritt Bildung der Diadditionsverbindung ein usw. Es ist zu erkennen, daß nach 90 Minuten sämtliche Monoverbindung weiter reagiert hat und die Konzentration der Diverbindung abnimmt.

Wie die Verlängerung der Reaktionszeiten, so bewirkt auch Erhöhung der Reaktionstemperatur beschleunigte Bildung höherer Additionsverbindungen. Z.B. genügen bei 200°C etwa 30 Minuten, um ausschließlich Tri- und Tetraadditionsverbindungen zu erhalten. Längere Reaktionszeiten sind bei dieser Temperatur unvorteilhaft, da sich hierbei zunehmend Polyvinylpyridin bildet, das kaum noch abgetrennt werden kann.

Für die Darstellung von Mono- und Diadditionsverbindungen ist die Verwendung unpolarer Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol vorteilhaft.

So zeigt Bild 2 den Reaktionsablauf von Hexamethylendiamin mit 2-Vinylpyridin in Benzol:



5g Hexamethylendiamin. 15g Vinylpyridin. 2,5% Eisessig. 30ml Benzol, 130°C

Bild 2

Es ist ersichtlich, daß einmal die Konzentration der Monoverbindung sehr langsam zunimmt und die Bildung der Diverbindung erst nach 180 Minuten eintritt. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel wird, da die Temperatur erhöht, der Reaktionsablauf beschleunigt. Man erhält die Monoverbindung in etwas besseren Ausbeuten, nebenher werden jedoch Di- und Triverbindungen gebildet.

Bei den Umsetzungen der angeführten Diamine mit 2-Vinylpyridin lag es nahe, die Reaktionsabläufe bei verschiedenen Molverhältnissen zu untersuchen. Die Chromatogramme zeigten, daß es unmöglich ist, ausschließlich die eine oder die andere Verbindung zu erhalten. Immer liegen nach kurzer Reaktionszeit mehrere Additionsverbindungen nebeneinander vor, die in geeigneter Weise getrennt werden müssen.

Zusammenfassend können für die Darstellung der beschriebenen Verbindungen folgende Richtlinien gegeben werden:

1. Die Mono- und Diadditionsverbindungen lassen sich durch Reaktion der Diamine mit 2-Vinylpyridin in Benzol unter Verwendung von Essigsäure oder Propionsäure als Katalysator darstellen.

2. Tri- und Tetraverbindungen bilden sich bei höheren Temperaturen, längerer Reaktionszeit und mit gleichen Katalysatoren mit guten Ausbeuten.

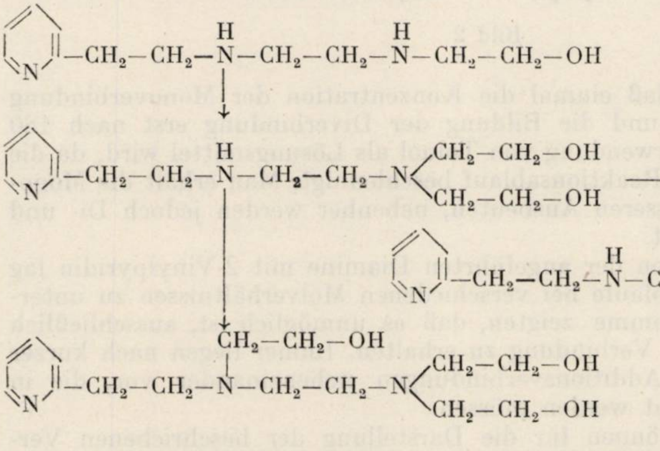
Die Konstitution der dargestellten Monoadditionsverbindungen konnte durch weitere chemische Umsetzungen bewiesen werden. So wurde z.B. das N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin diazotiert und das Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid umgesetzt. Die Analyse der entstandenen festen Benzoylverbindung wies aus, daß bei der Diazotierung ein Mol Stickstoff abgespalten worden war, was für primäre aliphatische Amine typisch ist.

Zum Zwecke des weiteren Konstitutionsbeweises wurden die neuen Amine mit Keton umgesetzt. Auf diese Weise konnten mono- und diacylierte Verbindungen isoliert werden. Erst unter energischen Bedingungen (längeres

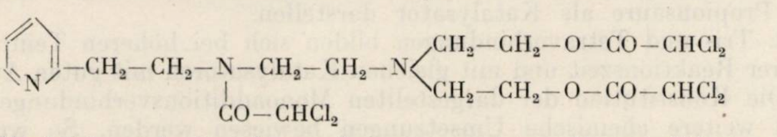
Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid) wurden auch triacylierte Verbindungen erhalten.

Aminoalkohole konnten durch Umsetzung der Amine mit Äthylenoxyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung glatt gewonnen werden.

Bei diesen Umsetzungen war es günstig, die eingebrachte Menge Äthylenoxyd derart zu dosieren, daß diese sofort vollständig reagiert. Als Reaktionsprodukte erhält man Gemische von Aminoalkoholen, die durch fraktionierte Destillation leicht zu trennen sind. Da in den Monoadditionsverbindungen drei reaktionsfähige Wasserstoffatome vorhanden sind, ist die Bildung dreier Basen möglich. Durch Variieren der Reaktionsbedingungen (Molverhältnisse, Lösungsmittel, Temperatur) konnte jeweils eine der Basen als Hauptfraktion erhalten werden. Bei den Umsetzungen mit Äthylenoxyd interessierte die Reihenfolge der Addition, da das zweite Molekül Äthylenoxyd in Nachbarstellung zum ersten oder am entgegengesetzten Stickstoffatom eintreten kann. Daß der Eintritt in Nachbarstellung erfolgte, konnte durch Ringschluß zu Morpholinderivaten gezeigt werden. Demnach gestaltet sich der Reaktionsablauf folgendermaßen:

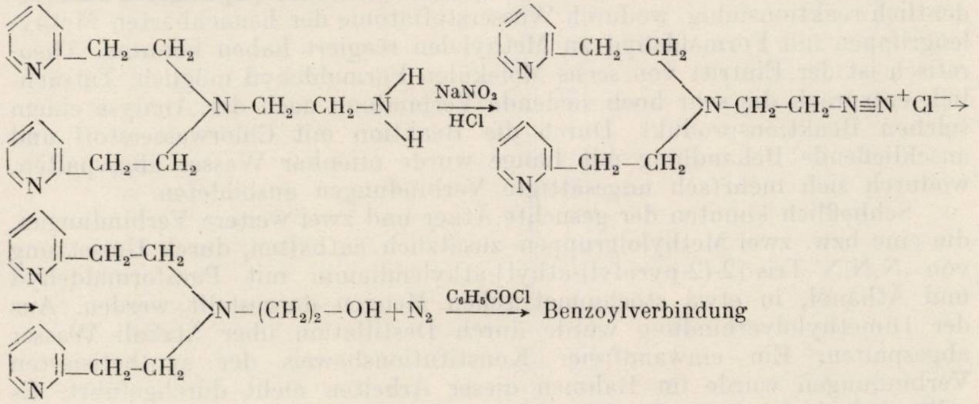


Zu pharmazeutisch interessanten Verbindungen gelangten wir, indem N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N',N'-bis-(β-hydroxyäthyl)-äthylendiamin mit überschüssigem Dichloressigsäureäthylester umgesetzt wurde:



Im Hinblick auf die Anwendung gemischter Harnstoffderivate als Pharmaca wurden einige Substanzen dieser Stoffklasse durch Reaktion der neuen Amine mit Phenylisocyanat dargestellt. Es reagierten in jedem Falle nur zwei Wasserstoffatome des Amins. Die Reaktion des noch freien Wasserstoffatoms wird möglicherweise, wie bei der Acylierung, durch sterische Behinderung erschwert. Überraschend war, daß die Umsetzungen von N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamin und der entsprechenden Oktamethylendiamin-Verbindung mit Phenylisocyanat auf erhebliche Schwierigkeiten stießen. Erst durch längeres Erhitzen am Rückfluß mit Aceton als Lösungsmittel konnten in geringen Ausbeuten die gewünschten Harnstoffverbindungen isoliert werden.

Ausweislich des Papierchromatogrammes werden nach den Mono- die Diadditionsverbindungen gebildet. Diese Verbindungen lassen sich im Gegensatz zu den Monoadditionsverbindungen verhältnismäßig schwer isolieren. Sie bilden sich, wie das Papierchromatogramm zeigt, nur in einem kurzen Zeitintervall in genügender Menge und liegen im Gemisch mit anderen Additionsverbindungen vor. Durch oftmalige fraktionierte Destillation konnten diese Verbindungen indessen in geringen Ausbeuten isoliert werden. Bei den dargestellten Bis-Verbindungen steht die Konstitution nicht von vornherein fest, da das zweite Molekül Vinylpyridin in die N,N- wie in die N,N'-Stellung der Diamine eintreten kann. Zur Beweisführung wurde das N,N-Bis-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin diazotiert und das Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid umgesetzt.



Schon bei der Diazotierung wurde Stickstoffentwicklung beobachtet, was auf ein primäres aliphatisches Amin hinwies. Die mittels Benzoylchlorid isolierte feste Verbindung entsprach nach der Analyse dem Ester des vermuteten Alkohols. Mit dieser Reaktionsfolge war bewiesen, daß das zweite Mol 2-Vinylpyridin bevorzugt in die N,N-Stellung des Diamins eintritt. Eine Parallele findet diese Reaktionsart in der Umsetzung aliphatischer Diamine mit Acrylnitril [2].

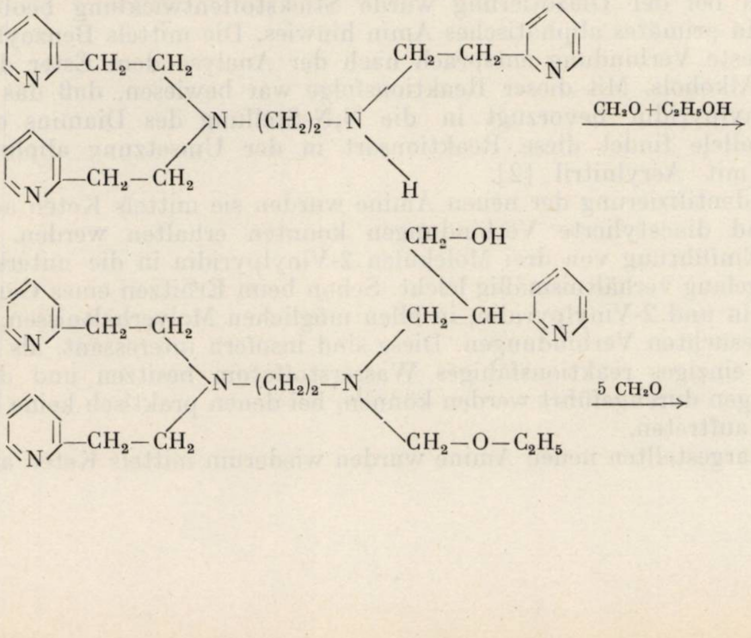
Zur Identifizierung der neuen Amine wurden sie mittels Keten acyliert: Mono- und diacetylierte Verbindungen konnten erhalten werden.

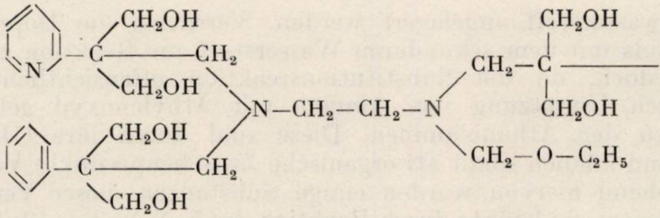
Die Einführung von drei Molekülen 2-Vinylpyridin in die untersuchten Diamine gelang verhältnismäßig leicht. Schon beim Erhitzen eines Gemisches von Diamin und 2-Vinylpyridin, in allen möglichen Molverhältnissen, bilden sich die gesuchten Verbindungen. Diese sind insofern interessant, als sie nur noch ein einziges reaktionsfähiges Wasserstoffatom besitzen und dadurch Umsetzungen durchgeführt werden können, bei denen praktisch keine Nebenprodukte auftreten.

Die dargestellten neuen Amine wurden wiederum mittels Keten acyliert.

Nach G. M. Robinson und P. Robinson [3] bilden sich bei der Umsetzung von sekundären Aminen mit Paraformaldehyd und Äthylalkohol Dialkylaminomethyläthyläther. Da auch unsere Amine nur noch ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom besitzen, konnte diese Reaktion zum Konstitutionsbeweis der Ausgangsverbindung dienen. Die nach vorgenommener Umsetzung aufgearbeiteten Reaktionsprodukte entsprachen indessen überraschenderweise nach der Analyse nicht dem erwarteten Äther. Außerdem war die erhaltene Substanz nicht destillierbar, sie zersetzte sich sogar bei 10^{-4} Torr. In der Annahme, die Reaktionsprodukte seien unrein, wurden die Hydrochloride dargestellt, und die daraus erhaltenen Basen fraktioniert. Hierbei wurden zwei Fraktionen gewonnen, die sich im Siedepunkt und Brechungsindex deutlich unterschieden. Die Stickstoffwerte waren in den beiden Fraktionen höher als im Ausgangsprodukt. Demnach mußte durch die Reaktion mit Chlorwasserstoff eine Spaltung des Moleküls erfolgt sein. Vielleicht kann angenommen werden, daß sich zunächst der gesuchte Äther bildet. Die Methylgruppe ist aber, wie E. Profft und F. Schneider [4] zeigten, außerordentlich reaktionsfähig, wodurch Wasserstoffatome der benachbarten Methylengruppen mit Formaldehyd zu Methylolen reagiert haben könnten. Theoretisch ist der Eintritt von sechs Molekülen Formaldehyd möglich. Tatsächlich entsprach die sehr hoch siedende Verbindung nach der Analyse einem solchen Reaktionsprodukt. Durch die Reaktion mit Chlorwasserstoff und anschließende Behandlung mit Lauge wurde offenbar Wasser abgespalten, wodurch sich mehrfach ungesättigte Verbindungen ausbildeten.

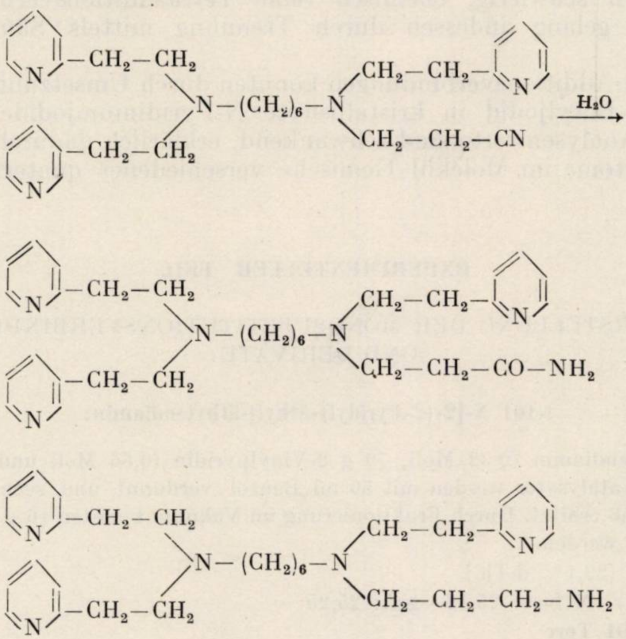
Schließlich konnten der gesuchte Äther und zwei weitere Verbindungen, die eine bzw. zwei Methylolgruppen zusätzlich enthalten, durch Umsetzung von N,N,N'-Tris-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin mit Paraformaldehyd und Äthanol, in etwa stöchiometrischen Mengen dargestellt werden. Aus der Dimethylolverbindung wurde durch Destillation über Ätzkali Wasser abgespalten. Ein einwandfreier Konstitutionsbeweis der synthetisierten Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeiten nicht durchgeführt. Es sollte jedoch folgender Reaktionsablauf zu erwarten sein:





Es interessierte weiterhin, ob das in den Triadditionsverbindungen verbliebene Wasserstoffatom, trotz der Größe des Moleküls, noch reaktionsfähig genug sei, um mit ungesättigten Verbindungen, deren Doppelbindungen aktiviert sind, zu reagieren. Dazu wurden einige Amine mit Acrylnitril unter Verwendung von Eisessig bzw. Triton B als Katalysator umgesetzt. Die neuen cyanoäthylierten Verbindungen konnten durch Destillation isoliert werden. Die Konstitution dieser Verbindungsklasse wurde an einem Beispiel, wie folgt, bewiesen. Durch Verseifen des N,N,N′-Tris-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamins mittels 74%iger Schwefelsäure konnte das entsprechende Säureamid gewonnen werden. Weiterhin wurde das Nitril mittels Lithiumalanat zu dem entsprechenden Amin reduziert.

Es ergibt sich folgender Reaktionsablauf:



Zum weiteren Beweis der Reaktionsfähigkeit des sekundären Wasserstoffs wurde das N,N,N′-Tris-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamin mit Allylbromid umgesetzt. Hierbei konnte nur eine Verbindung isoliert werden, die eine Doppelbindung aber kein Halogen enthielt. An die Doppelbindung konnte Bromwasserstoff angelagert werden. Versuche, die Doppelbindung des Allylbromids mit dem sekundären Wasserstoff zur Reaktion zu bringen, scheiterten jedoch, da die Substitutionsreaktion offensichtlich schneller verläuft. Durch Umsetzung von Aminen mit Äthylenoxyd gelangt man bekanntlich zu den Äthanolaminen. Diese sind durch ihre OH-Gruppen sehr reaktiv und können somit als organische Zwischenprodukte Verwendung finden. Ausgehend hiervon wurden einige Substanzen dieser Verbindungsklasse synthetisiert. So konnte durch Reaktion des N,N,N'-Tris-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamins mit Äthylenoxyd in alkoholischer Lösung und anschließender Fraktionierung das N,N,N'-Tris-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-N'-(β-hydroxy-äthyl)-hexamethylendiamin gewonnen werden.

Zur Charakterisierung der beschriebenen Triadditionsverbindungen wurden diese noch mit Phenylisocyanat bzw. mit Phenylsenföl umgesetzt. Dabei werden wohldefinierte, gut kristallisierte Verbindungen erhalten.

Mit der Darstellung der Tetraadditionsverbindungen wurden sämtliche reaktionsfähige Wasserstoffatome der untersuchten Diamine zur Reaktion gebracht. Diese Substanzen sind hochsiedende Flüssigkeiten, die sich bei mehrmaliger Destillation im Vakuum vollständig zersetzen. Hierbei wird 2-Vinylpyridin abgespalten, das bei —78° aufgefangen werden konnte. Bei der Spaltung treten Mono-, Di- und Triadditionsverbindungen auf. Es ist daher ziemlich schwierig, chemisch reine Tetraadditionsverbindungen zu isolieren. Es gelang indessen durch Trennung mittels Säulenchromatographie.

Die Tetra-Additionsverbindungen konnten durch Umsetzung mit Methyljodid bzw. n-Butyljodid in kristallisierte N-Pyridiniumjodide übergeführt werden. Die Analysenwerte sind schwankend, erklärlich dadurch, daß infolge mehrerer N-Atome im Molekül Gemische verschiedener quaternärer Jodide vorliegen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1.10 DARSTELLUNG DER MONOSUBSTITUTIONSVERBINDUNGEN UND DERIVATE

1.101 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin:

20 g Äthylendiamin (0,33 Mol), 70 g 2-Vinylpyridin (0,66 Mol) und 1,8 g Eisessig (0,03 Mol) als Katalysator werden mit 50 ml Benzol verdünnt und sechs Stunden bei 115° am Rückfluß erhitzt. Durch Fraktionierung im Vakuum konnten 16 g der reinen Verbindung isoliert werden.

Ausbeute: 16 g (29,1% d.Th.)
$C_9H_{15}N_3$ (165,24) N ber.: 25,43 gef.: 25,25
Kp.: 77° bei 0,01 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5382$
farblose Flüssigkeit mit schwach aminartigem Geruch, löslich in Wasser, Alkohol und Äther.
Der gleiche Versuch wurde an Stelle von 6 Std. schon nach 3 Std. beendet.
Ausbeute: 12 g (22% d.Th.)

1.110 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N-acetyl-äthylendiamin:

3,5 g (ca. 0,02 Mol) werden in etwa zehn ml abs. Äther gelöst. In die Lösung wird solange Keten geleitet, bis sich ein fast farbloses Öl ausscheidet. Der Äther wird verdunstet und das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Hierbei erhält man zwei Fraktionen, die sich im Siedepunkt und Brechungsindex erheblich unterscheiden. Die erste Fraktion konnte als die oben bezeichnete Verbindung identifiziert werden.

Ausbeute: 1,9 g (43,3% d. Th.)
$C_{11}H_{17}N_3O$ (207,28) N ber.: 20,3 gef.: 20,1
Kp.: 108°/0,003 Torr
$n_D^{20} = 1,5463$
farblose Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1.111 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N'-diacetyl-äthylendiamin:

Diese Verbindung bildet sich bei der oben beschriebenen Reaktion nebenher und wird als zweite Fraktion erhalten. Die Ausbeute hieran kann durch längeres Einleiten von Keten gesteigert werden.

Ausbeute: 2,42 g (45,8% d. Th.)
$C_{13}H_{19}N_3O_2$ (249,32) N. ber.: 16,86 gef.: 16,82
Kp.: 136°/0,003 Torr
$n_D^{20} = 1,5496$
farblose Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1.120 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(β-hydroxy-äthyl)-äthylendiamin:

8,0 g der unter 1.101 beschriebenen Verbindung werden in 10—15 g (0,05 Mol) Äthanol gelöst. Dann leitet man 20 g (ca. 0,5 Mol) Äthylenoxyd in 3 bis 4 Stunden unter Kühlen ein. Man läßt die erhaltene Lösung sich auf Zimmertemperatur erwärmen und hält sie ca. 2 Stunden auf 25°. Das nicht umgesetzte Äthylenoxyd wird im Vakuum, ohne zu erwärmen, entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 5,0 g (ca. 50% d. Th.)
$C_{11}H_{19}N_3O$ (209,30) N ber.: 20,08 gef.: 20,30
Kp.: 110°/0,003 Torr
$n_D^{20} = 1,5342$
farblose, ölige Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Wasser.

Die beschriebene Verbindung kann ebenfalls bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel dargestellt werden, wobei mindestens 44 g (1 Mol) Äthylenoxyd in die Lösung eingeleitet werden müssen, da die Reaktion wesentlich langsamer verläuft

1.121. N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-N'-bis-(β-hydroxy-äthyl)-äthylendiamin:

In eine Lösung von 8,0 g (0,05 Mol) der unter 1.120 beschriebenen Verbindung in 15 g Äthanol leitet man 40—60 g Äthylenoxyd ein. Der Äthylenoxydstrom wird so reguliert, daß die Temperatur nicht über 50° steigt. Anschließend wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 9,0 g (73% d. Th.)
$C_{13}H_{23}N_3O_2$ (253,36) N ber.: 16,59 gef.: 16,74
Kp.: 138°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5265$
farblose, viskose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

1.122 N-2-[β-(2-Pyridyl)-äthylamino]-1-morpholino-äthan:

5,0 g der unter 1.121 beschriebenen Verbindung werden langsam mit konz. Salzsäure (15 g) versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Danach wird 10 bis 15 Std. auf 180—190° erhitzt, die überschüssige Salzsäure abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit zerriebenem Ätzkali gemischt. Bei der anschließenden Destillation ging eine schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit über.
Ausbeute: 2 g (43,5% d. Th.)
$C_{13}H_{21}N_3O$ (235,34) N ber.: 17,86 gef.: 18,11
Kp.: 75—80°/15 Torr
$n_D^{20} = 1,5140$

1.123 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N',N'-tri-(β-hydroxy-äthyl)-äthylendiamin:

Die Reaktion wird analog wie unter 1.122 beschrieben durchgeführt. Die Temperatur läßt man bis auf 60° ansteigen, wobei ca. 80 g (2 Mol) Äthylenoxyd eingeleitet werden. Das Reaktionsprodukt kann durch fraktionierte Destillation isoliert werden.
Ausbeute: 6,2 g (ca. 41% d. Th.)
$C_{15}H_{27}N_3O_3$ (297,41) N ber.: 14,13 gef.: 14,40
Kp.: 172°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5123$
hochviskose, farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Aceton und Äther.

1.124 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N-(dichloracetyl)-N',N'-bis-(dichloracetoxyäthyl)-äthylendiamin:

5,0 g (0,02 Mol) des unter 1.121 beschriebenen Diäthanolamines werden in 20 g Chloroform gelöst und mit 10 g (ca. 0,06 Mol) Dichloressigsäureäthylester versetzt. Dann läßt man bei Zimmertemperatur stehen, wobei nach 10 bis 14 Tagen schwach gelb gefärbte Kristalle ausfallen. Diese konnten aus Alkohol umkristallisiert werden.
Ausbeute: 2,0 g (21% d. Th.)
$C_{19}H_{23}Cl_3H_5$ (ber.: 586,16, gef.: 574,0) N ber.: 7,16 gef.: 7,14
Fp.: 170°

1.11 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-β-benzoyloxyäthylamin:

8,0 g (0,05 Mol) der unter 1.101 beschriebenen Verbindung werden mit 200 ml Wasser verdünnt und dann mit 25 g konz. HCl versetzt. In diese Lösung wird unter gutem Rühren bei höchstens + 6° eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 15 g Wasser langsam eingetragen. Bei der Diazotierung tritt starke Stickstoffentwicklung auf. Nach Beendigung der Reaktion wird kurz auf 10—12° erwärmt, wobei nochmals Stickstoff entweicht. Die Lösung wurde mit verdünntem Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht, worauf langsam 14 g (0,1 Mol) Benzoylchlorid unter intensivem Schütteln hinzugegeben wurden. Es schied sich ein gelbes, zähes Öl ab, das abgetrennt und im Vakuum destilliert wird. Das Destillat erstarrte und konnte aus Alkohol umkristallisiert werden.
Ausbeute: 5 g (ca. 38% d. Th.)
$C_{16}H_{18}N_2O_2$ (ber.: 270,32, gef.: 255,00) ber.: C 71,09 gef.: 71,80
N 10,36 10,49
H 6,71 6,40

Fp.: 152°

1.130 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N'-bis-(oktylsulfonyl)-äthylen-diamin:

8,0 g (0,05 Mol) der unter 1.101 beschriebenen Substanz werden mit 12 g (ca. 0,056 Mol) Oktylsulfochlorid in alkalischer Lösung (50 ml einer 20%igen Kalilauge) umgesetzt. Dabei schieden sich weiße Flocken aus, die in warmem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden können. Durch vorsichtige Zugabe von Säure kann das freie Sulfamid gewonnen werden.
Ausbeute: 21 g (84% d. Th.), Fp.: 77°
$C_{25}H_{47}N_3O_4S_2$ (ber.: 517,81, gef.: 495) N ber.: 8,11 gef.: 8,04

1.131 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N',N'-tris-(butylsulfonyl)-äthylendiamin:

8,0 g (0,05 Mol) der unter 1.101 beschriebenen Verbindung werden, wie unter 1.130 beschrieben, mit 16 g Butylsulfochlorid (ca. 0,1 Mol) umgesetzt. Das ausgeschiedene Öl wird durch Destillation vom überschüssigen Butylsulfochlorid abgetrennt. Das im Kolben verbleibende Sulfonamid kann aus Alkohol umkristallisiert werden.
Ausbeute: 18 g (ca. 72% d. Th.)
$C_{21}H_{39}N_3O_6S_3$ (525,59) N ber.: 7,98 gef.: 8,12
weiße Nadeln, Zersetzung bei ca. 270°

1.14 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N'-bis-(carbanilido)-äthylendiamin:

2,0 g (0,0125 Mol) der unter 1.101 beschriebenen Verbindung werden in 20 ml Äther gelöst, und bei guter Kühlung mit 3,6 g (0,03 Mol) Phenylisocyanat unter ständigem Rühren versetzt. Die weißen Kristalle konnten aus Alkohol-Wasser umkristallisiert werden.
Ausbeute: 4,0 g (81% d. Th.) Fp.: 138°
$C_{23}H_{25}N_5O_2$ (403,49) N ber.: 17,36 gef.: 17,20

1.15 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-butyl-äthylendiamin:

16,0 g (0,11 Mol) der unter 1.101 beschriebenen Verbindung werden in 100 ml Äther gelöst. Dazu werden unter ständigem Rühren 18 g (0,1 Mol) Butyljodid tropfenweise zugegeben. Anschließend wird eine Stunde zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 7 g (ca. 22% d. Th.)
$C_{13}H_{23}N_3$ (221,34) N ber.: 19,00 gef.: 18,75
Kp.: 69°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1,5075$
farblose Flüssigkeit.

1.1010 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-tetramethylendiamin:

10 g (0,113 Mol) Tetramethylendiamin, 50 g 2-Vinylpyridin (0,47 Mol) und 1,25g (0,021 Mol) Eisessig werden 3 Std. auf 130° erhitzt. Durch fraktionierte Destillation konnte das reine Amin isoliert werden.
Ausbeute: 9,6 g (43,6% d. Th.)
$C_{11}H_{19}N_3$ (193,29) N ber.: 21,74 gef.: 21,80
Kp.: 83°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5268$
farblose Flüssigkeit mit schwach aminartigem Geruch, löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

An Stelle der dreistündigen Reaktionszeit erhitzt man die gleichen Mengen wie oben 15 Min. auf 200° im Glasautoklaven.
Ausbeute: 7,5 g (34% d. Th.)
Bei dieser Reaktion bilden sich in größeren Mengen höher addierte Verbindungen.

1.1101 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′-(acetyl)-tetramethylendiamin:

3,8 g (0,02 Mol) der unter 1.1010 beschriebenen Verbindung löst man in 10 ml abs. Äther und leitet etwa 60—70 Min. Keten ein. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 1.110 beschrieben.
Ausbeute: 1,9 g (ca. 41% d. Th.)
$C_{13}H_{21}N_3O$ (235,32) N ber.: 17,85 gef.: 18,0
Kp.: 108°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1,5205$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

1.111 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N′-di-(acetyl)-tetramethylendiamin:

Diese Verbindung wird analog der unter 1.111 beschriebenen Umsetzung dargestellt.
Ausbeute: 2,4 g (ca. 44% d. Th.)
$C_{15}H_{23}N_3O_2$ (277,36) N ber.: 15,16 gef.: 15,10
Kp.: 138°/0,001 Torr,
$n_D^{20} = 1,5262$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser und Äther.

1.1201 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′-(β-hydroxy-äthyl)-tetramethylendiamin:

10 g (0,052 Mol) der unter 1.1010 beschriebenen Verbindung werden mit Äthylenoxyd, wie unter 1.120 beschrieben, umgesetzt.
Ausbeute: 5,5 g (45,4% d. Th.)
$C_{13}H_{23}N_3O$ (237,34) N ber.: 17,72 gef.: 17,60
Kp.: 120°/0,01 Torr,
$n_D^{20} = 1,5220$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser und Äther.

1.1211 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N-bis-(β-hydroxy-äthyl)-tetramethylendiamin:

10 g (0,052 Mol) der unter 1.1010 beschriebenen Verbindung werden wie die entsprechende Verbindung des Äthylendiamines (1.121) mit Äthylenoxyd umgesetzt.
Ausbeute: 10,7 g (73,9% d. Th.)
$C_{15}H_{27}N_3O_2$ (281,39) N ber.: 14,92 gef.: 15,10
Kp.: 150°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5187$
farblose, viskose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser und Äther.

1.1221 1-[β-(2-Pyridyl)-äthylamino]-4-morpholino-butan

6,0 g (0,021 Mol) der unter 1.1211 beschriebenen Verbindung werden wie unter 1.122 angegeben zum entsprechenden Morpholinderivat umgesetzt.
Ausbeute: 1,8 g (32% d. Th.)

$C_{15}H_{25}N_3O$ (263,37) N ber.: 15,97 gef.: 16,20
Kp.: 100°/1 Torr
$n_D^{20} = 1,5096$
farblose Flüssigkeit mit starkem Amingeruch.

1.1231 **N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N,N,-tri-(β-hydroxy-äthyl)-tetramethylendiamin:**

6,0 g (0,031 Mol) der unter 1.1010 beschriebenen Verbindung werden mit Äthylenoxyd, analog wie bei 1.1120 angegeben umgesetzt.
Ausbeute: 3,0 g (ca. 30% d. Th.)
$C_{17}H_{31}N_3O_3$ (325,44) N ber.: 12,91 gef.: 13,12
Kp.: 175°/0,0 Torr
$n_D^{20} = 1,5047$
farblose, hochviskose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Wasser.

1.141 **N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N′-bis-(carbanilido)-tetramethylendiamin:**

1,9 g (ca. 0,01 Mol) der unter 1.1020 beschriebenen Verbindung werden, wie unter 1.14 gesagt, mit 3,6 Phenylisocyanat umgesetzt.
Ausbeute: 4,0 g (94,2% d. Th.) Fp.: 156°, farblose Kristalle
$C_{25}H_{29}N_5O_2$: ber.: 431,52 gef.: 421
N ber.: 16,23 gef.: 16,22

1.1011 **N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamin:**

20 g Hexamethylendiamin (0,172 Mol), 60 g 2-Vinylpyridin (0,57 Mol) und 1,5 g Eisessig (0,025 Mol) werden mit 150 ml Toluol verdünnt und 3 Std. auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. Danach destilliert man zuerst das Toluol bei schwachem Vakuum und dann im Hochvakuum das Amin.
Ausbeute: 17,2 g (45,3% d. Th.)
$C_{13}H_{23}N_3$ (221,34) N ber.: 19,0 gef.: 19,12
Kp.: 91—93°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1,5160$
farblose Flüssigkeit mit schwach aminartigem Geruch. Löslich in Alkohol, Wasser und Äther.

1.1102 **N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′-(acetyl)-hexamethylendiamin:**

2,2 g (0,01 Mol) der unter 1.1011 beschriebenen Verbindung werden, wie unter 1.110 angegeben, mit Keten umgesetzt.
Ausbeute: 1,0 g (38,2% d. Th.)
$C_{15}H_{25}N_3O$ (263,37) N ber.: 15,96 gef.: 15,80
Kp.: 118° bei 0,002 Torr
$n_D^{20} = 1,5038$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Äther.

1.1112 **N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N′-di-(acetyl)-hexamethylen:**

Diese Verbindung wird bei der unter 1.1102 beschriebenen Umsetzung mit gebildet. Die Ausbeute kann durch längeres Einleiten von Keten gesteigert werden.

Ausbeute: 1,3 g (43,4% d. Th.)
$C_{17}H_{27}N_3O_2$ (305,41) N ber.: 13,76 gef.: 13,70
Kp.: 143°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1,5192$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Äther.

1.1120 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N'-N'-tri-(acetyl)-hexamethylendiamin:

4,4 g (0,02 Mol) der unter 1.1011 beschriebenen Verbindung werden mit 5 g Essigsäureanhydrid versetzt, das Gemisch ca. 6 Std. am Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert.
Ausbeute: 2,6 g (37,7% d. Th.)
$C_{19}H_{29}N_3O_3$ (347,45) N ber.: 12,10 gef.: 12,32
Kp.: 205°/0,02 Torr
$n_D^{20} = 1,5230$

1.1202 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(β-hydroxy-äthyl)-hexamethylendiamin:

5,0 g (0,023 Mol) der unter 1.1011 beschriebenen Verbindung werden in 15 ml Aceton gelöst und 20 g Äthylenoxyd (ca. 0,5 Mol) während drei bis vier Stunden eingeleitet. (Kühlen ist bei dieser Umsetzung nicht nötig, da die Reaktion recht langsam abläuft.)
Ausbeute: 3,0 g (47,0% d. Th.)
$C_{15}H_{27}N_3O$ (265,39) N ber.: 15,83 gef.: 15,80
Kp.: 125°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5168$

1.1212 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-N'-bis-(β-hydroxy-äthyl)-hexamethylendiamin:

5,0 g (0,023 Mol) der unter 1.1011 beschriebenen Verbindung werden mit ca. 2 g Wasser versetzt, gut gekühlt und mit 3 g Äthylenoxyd umgesetzt. Anschließend wird fraktioniert.
Ausbeute: 3,5 g (50% d. Th.)
$C_{17}H_{31}N_3O_2$ (309,47) N ber.: 13,58 gef.: 13,48
Kp.: 166–168°/0,004 Torr
$n_D^{20} = 1,5101$
farblose, viskose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser und Äther.

1.1222 1-[β-(2-Pyridyl)-äthylamino]-6-N-morpholino-n-hexan:

3,0 g (0,01 Mol) der unter 1.1212 beschriebenen Verbindung versetzt man, analog wie unter 1.122 beschrieben, mit Salzsäure und destilliert im Vakuum über Ätzkali.
Ausbeute: 0,9 g (32% d. Th.)
$C_{17}H_{29}N_3O$ (291,43) N ber.: 14,42 gef.: 14,26
Kp.: 110°/1 Torr
$n_D^{20} = 1,5026$
farblose, ölige Flüssigkeit.

1.1232 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N',N'-tri-(β-hydroxy-äthyl)-hexamethylendiamin:

5,0 g (0,023 Mol) der unter 1.1011 beschriebenen Verbindung werden, analog wie unter 1.123 angegeben, mit Äthylenoxyd umgesetzt.
Ausbeute: 4,8 g (60% d. Th.)
$C_{19}H_{35}N_3O_3$ (353,49) N ber.: 11,9 gef.: 12,30
Kp.: 186°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5000$
farblose, hochviskose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Aceton, Wasser und Äther.

1.1012 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-oktamethylendiamin:

5,0 g (0,037 Mol) Oktamethylendiamin, 10 g 2-Vinylpyridin (ca. 0,1 Mol) und 0,25 g Eisessig (0,004 Mol) werden mit 10 ml Toluol 3 Std. zum Sieden erhitzt und danach fraktioniert.
Ausbeute: 4,2 g (46,8% d. Th.)
$C_{15}H_{27}N_3$ (249,39) N ber.: 16,85 gef.: 16,65
Kp.: 113°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1,5100$
hellgelbe Flüssigkeit mit schwach aminartigem Geruch, löslich in Alkohol und Aceton.

1.1103 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(acetyl)-oktamethylendiamin:

3,0 g (0,0125 Mol) der unter 1.1012 beschriebenen Verbindung löst man in 10 ml abs. Äther, leitet Keten ein und arbeitet, wie unter 1.110 angegeben, das Reaktionsprodukt auf.
Ausbeute: 1,4 g (40% d. Th.)
$C_{17}H_{29}N_3O$ (291,43) N ber.: 14,42 gef.: 14,18
Kp.: 125°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1,5027$

1.1113 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N'-bis-(acetyl)-oktamethylendiamin:

Diese Verbindung fällt bei der unter 1.1103 beschriebenen Umsetzung mit an.
Ausbeute: 1,7 g (37% d. Th.)
$C_{19}H_{31}N_3O_2$ (333,46) N ber.: 12,6 gef.: 12,75
Kp.: 165°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1,5126$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

1.1121 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N',N'-tris-(acetyl)-oktamethylendiamin:

Durch etwa 2 stündiges Einleiten von Keten in eine Lösung von 3,0 g (0,0125 Mol) der unter 1.1012 beschriebenen Verbindung in 10 ml Äther erhalten.
Ausbeute: 2,8 g (ca. 61% d. Th.)
$C_{21}H_{33}N_3O_3$ (375,50) N ber.: 11,18 gef.: 11,25
Kp.: 208°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1,5216$

1.1203 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′-(β-hydroxy-äthyl)-oktamethylendiamin:

Durch Einleiten von 20 g (ca. 0,5 Mol) Äthylenoxyd in eine Lösung von 5,0 g (0,021 Mol) der unter 1.1012 beschriebenen Verbindung in 10 g Aceton erhalten.
Ausbeute: 2,9 g (49% d. Th.)
$C_{17}H_{31}N_3O$ (293,47) N ber.: 14,32 gef.: 14,65
Kp.: 126°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1,5023$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser, Äther.

1.1213 N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N-,N-bis-(β-hydroxy-äthyl)-oktamethylendaimin:

Diese Verbindung wird analog der unter 1.1212 angegebenen Umsetzung von 5,0 g (0,021 Mol) der unter 1.1012 beschriebenen Verbindung mit Äthylenoxyd dargestellt.
Ausbeute: 3,4 g (40,4% d. Th.)
$C_{19}H_{35}N_3O_2$ (337,49) N ber.: 12,48 gef.: 12,57
Kp.: 172°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1,5158$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Wasser.

1.200 N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin:

Diese Verbindung bildet sich neben Mono- und Triadditionsverbindung bei der Umsetzung von 20 g (0,33 Mol) Äthylendiamin, 70 g (0,66 Mol) 2-Vinylpyridin und 1,8 g Eisessig.
Ausbeute: 4,2 g (ca. 4,7% d. Th.)
$C_{16}H_{22}N_4$ (270,37) N ber.: 20,73 gef.: 20,52
Kp.: 120°/0,004 Torr
$n_D^{20} = 1,5426$
farblose Flüssigkeit mit schwach aminartigem Geruch.

1.2200 N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′-acetyl-äthylendiamin:

3,0 g (0,011 Mol) der unter 1.200 beschriebenen Verbindung werden in ätherischer Lösung, analog wie unter 1.110 gesagt, mit Keten umgesetzt.
Ausbeute: 1,1 g (ca. 37% d. Th.)
$C_{18}H_{24}N_4O$ (312,40)
Kp.: 138–140°/0,003 Torr
$n_D^{20} = 1,5464$ N ber.: 17,94 gef.: 18,20
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Äther.

1.2210 N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′,N′-diacetyl-äthylendiamin:

Diese Verbindung bildet sich bei der unter 1.2200 beschriebenen Reaktion nebenher.
Ausbeute: 1,0 g (25% d. Th.)
$C_{20}H_{26}N_4O_2$ (354,44) N. ber.: 15,81 gef.: 15,60
Kp.: 156°/0,003 Torr
$n_D^{20} = 1,5410$

1.21 **N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-(2-benzoyl-oxyäthyl))-amin:**

5,4 g (0,02 Mol) der unter 1.200 beschriebenen Verbindung werden, wie unter 1.11 angegeben, mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert und mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung weiter umgesetzt.
Ausbeute: 1,3 g (32,5% d. Th.) Fp.: 172°

		ber.:	gef.:
$C_{23}H_{25}N_3O_2$ (375,45)	N	11,19	11,30
	C	73,57	73,10
	H	6,71	6,60

1.201 **N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-tetramethylendiamin:**

Diese Verbindung entsteht bei der unter 1.1010 beschriebenen Umsetzung in geringer Menge nebenher und wird durch fraktionierte Destillation isoliert.
Ausbeute: 0,6 g (1,76% d. Th.)
$C_{18}H_{26}N_4$ (298,42) N ber.: 18,78 gef.: 18,90
Kp.: 128°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5368$
gelbliche Flüssigkeit mit schwach aminartigem Geruch, löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

1.2011 **N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamin:**

20 g Hexamethylendiamin (0,172 Mol), 60 g 2-Vinylpyridin (0,57 Mol) und 1,5 g Eisessig in 50 ml Toluol werden fünf Std. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch kann durch Fraktionierung getrennt werden.
Ausbeute: 8,0 g (14,3% d. Th.)
$C_{20}H_{30}N_4$ (326,47) N ber.: 17,16 gef.: 17,15
Kp.: 136°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5216$
gelbliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser und Aceton.

1.2201 **N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-acetyl-hexamethylen-diamin:**

3,2 g der unter 1.2011 beschriebenen Verbindung (0,01 Mol) werden in 15 ml Äther gelöst und wie unter 1.110 angegeben mit Keten umgesetzt und aufgearbeitet.
Ausbeute: 1,1 g (ca. 31% d. Th.)
$C_{22}H_{32}N_4O$ (368,51) N ber.: 15,21 gef.: 15,30
Kp.: 143°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5142$
farblose Flüssigkeit, löslich in Wasser und Alkohol.

1.2211 **N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N',N'-diacetyl-hexamethylendiamin:**

Darstellung analog der unter 1.111 beschriebenen Umsetzung.
Ausbeute: 1,0 g (25% d. Th.)
$C_{24}H_{34}N_4O_2$ (410,54) N ber.: 13,65 gef.: 13,35
Kp.: 163°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5236$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Wasser.

1.202 N,N-Bis-[2-(2-Piperidyl)-äthyl]-hexamethylendiamin:

20 g (0,061 Mol) der unter 1.2021 beschriebenen Verbindung werden in 500 g Äthanol gelöst. Dazu gibt man langsam nach und nach 115 g met. Natrium und kocht am Ende der Reaktion die Lösung kurz auf. Nach dem Abkühlen versetzt man vorsichtig mit Wasser und destilliert den überschüssigen Alkohol in siedendem Wasserbade ab. Im Kolbenrückstand scheidet sich das Piperidinderivat als obere Schicht ab, wird abgetrennt und destilliert.
Ausbeute: 14 g (68,3% d. Th.)
$C_{20}H_{42}N_4$ (338,57) N ber.: 16,55 gef.: 16,62
Kp.: 136°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5216$, gelbliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser und Aceton.

1.23 N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-bis-(β-hydroxy-äthyl)-hexamethylendiamin:

4,0 g (0,012 Mol) der unter 1.201 beschriebenen Verbindung werden mit 3,0 g (0,068 Mol) Äthylenoxyd unter Eiskühlung versetzt. Danach fügt man 2,0 g Wasser hinzu und läßt die Temperatur langsam auf ca. 45° ansteigen. Durch Destillation wurde die Verbindung isoliert.
Ausbeute: 2,7 g (53% d. Th.)
$C_{24}H_{38}N_4O_2$ (414,58) N ber.: 13,52 gef.: 13,25
Kp.: 160°/0,005 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5074$
farblose, viskose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Wasser.

1.203 N,N-Bis-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-oktamethylendiamin:

Diese Verbindung wird neben Mono- und Triadditionsverbindungen erhalten, wenn 3,0 g (0,0085 Mol) Oktamethylendiamin, 10 g (ca. 0,1 Mol) 2-Vinylpyridin und 0,25 g (0,004 Mol) Eisessig 20 Min. auf 180° erhitzt werden. Bei der Destillation zerfällt ein Teil des höher addierten Reaktionsproduktes, wobei die gesuchte Diadditionsverbindung in geringen Ausbeuten isoliert werden kann.
Ausbeute: 1,0 g (13,6% d. Th.)
$C_{22}H_{34}N_4$ (354,52) N ber.: 15,81 gef.: 15,63
Kp.: 148°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5246$
gelbliche Flüssigkeit mit schwach aminartigem Geruch, löslich in Alkohol und Aceton.

1.30 DARSTELLUNG DER TRIADDITIONSVERBINDUNGEN UND DEREN DERIVATE

1.301 N,N,N′-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin:

10 g (0,167 Mol) Äthylendiamin, 40 g (0,38 Mol) 2-Vinylpyridin und 1,0 g (0,0165 Mol) Eisessig werden 3 Std. auf 160° erhitzt.
Ausbeute: 1,70 g (27,4% d. Th.)
$C_{23}H_{29}N_5$ (375,50) N ber.: 18,65 gef.: 18,80

Kp.: 148°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5544$
hellgelbe Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Aceton.

1.310 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-acetyl-äthylendiamin:

3,7 g (0,01 Mol) der unter 1.301 beschriebenen Verbindung werden, analog wie unter 1.110 beschrieben, mit Keten in ätherischer Lösung umgesetzt und aufgearbeitet.
Ausbeute: 2,4 g (58,8% d. Th.)
$C_{25}H_{31}N_5O$ (417,54) N ber.: 16,78 gef.: 16,50
Kp.: 180°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5361$

1.320 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-äthoxymethyl-äthylendiamin:

10 g (0,028 Mol) der unter 1.301 beschriebenen Verbindung werden mit ca. 3 Mol Äthylalkohol und 2 Mol Paraformaldehyd kurz zum Sieden erhitzt. Durch Fraktionierung wird die beschriebene Verbindung isoliert.
Ausbeute: 1,6 g (13,9% d. Th.)
$C_{26}H_{35}N_5O$ (433,58) N ber.: 16,15 gef.: 16,35
Kp.: 90—95°/0,02 Torr
$n_D^{20} = 1,5563$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Aceton.

N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N'-bis-[β-(pyridyl-2)-γ-hydroxy-propyl]-N'-äthoxymethyl-äthylendiamin:

Durch weitere Umsetzung von 5 g der vorstehend beschriebenen Verbindung mit Paraformaldehyd konnte eine Substanz isoliert werden, die zwei Oxymethylgruppen enthält.
Ausbeute: 3,4 g (56,3% d. Th.)
$C_{28}H_{39}N_5O_3$ (493,58) N ber.: 14,2 gef.: 14,4
Kp.: 168°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1,5642$

N-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N,N'-bis-[β-(2-pyridyl)-allyl]-N'-äthoxymethyl-äthylendiamin:

2 g der Dimethylolverbindung wurden über zerriebenem Ätzkali im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 0,8 g (43,2% d. Th.)
$C_{28}H_{35}N_5O$ (457,58) N ber.: 15,30 gef.: 15,20
$n_D^{20} = 1,5667$

N,N,N'-Tris-[2-(2'-Pyridyl)-β, β-bis-hydroxymethyl-äthyl]-N'-äthoxymethyl-äthylendiamin:

In eine alkoholische Lösung von 10 g N,N,N'-Tris- [2-(2-Pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin werden unter Eiskühlung 10 g einer 33%igen Formalinlösung eingetropft. Danach läßt man einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und destilliert. Hierbei konnte jedoch

nur der Äthylalkohol zurückgewonnen werden, das Umsetzungsprodukt war nicht destillierbar. Das Analysenergebnis für diese Verbindung deutet darauf hin, daß 6 Mol Formaldehyd angelagert sind.
Ausbeute: 10 g (ca. 70,5% d. Th.)
$C_{32}H_{47}N_5O_7$ (613,74) N ber.: 11,41 gef.: 11,40
$n_D^{20} = 1{,}5720$

1.302 N,N,N′-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-tetramethylendiamin:

9,0 g (0,113 Mol) Tetramethylendiamin werden mit 70 g (0,665 Mol) 2-Vinylpyridin und 1,75 g (0,03 Mol) Eisessig ca. 2 Std. auf 200° im Glasautoklaven erhitzt. Anschließend wurde destilliert.
Ausbeute: 11,7 (26,6% d. Th.)
$C_{25}H_{33}N_5$ (403,55) N ber.: 17,36 gef.: 17,3
Kp.: 156°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5487$
gelbliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Wasser.

1.311 N,N,N′-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′-acetyl-tetramethylendiamin:

In einer Lösung von 4,0 g (0,01 Mol) der unter 1.302 beschriebenen Verbindung in 15 ml Äther wird mit Keten acyliert und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 2,8 g (78% d. Th.)
$C_{27}H_{35}N_5O$ (445,59) N ber.: 15,72 gef.: 15,60
Kp.: 162°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5316$
farblose Flüssigkeit, löslich in Äther und Alkohol.

1.330 N,N,N′-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N′-(β-cyanoäthyl)-tetramethylendiamin:

5,0 g (0,0124 Mol) der unter 1.302 beschriebenen Verbindung, 10 g (0,19 Mol) Acrylnitril und 0,25 g (0,0042 Mol) Eisessig werden 3 Std. am Rückfluß erhitzt. Dann wird das nicht umgesetzte Nitril im schwachen Vakuum und im Hochvakuum die gesuchte Additionsverbindung destilliert.
Ausbeute: 3,5 g (61,7% d. Th.)
$C_{28}H_{36}N_6$ (456,61) N ber.: 15,35 gef.: 15,30
Kp.: 158°/0,02 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5318$
farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Cyanostickstoff wurde im Prozentgehalt nicht berechnet.
Die gleiche Verbindung wird auch mit Triton B als Katalysator erhalten (Verwendung eines Lösungsmittels (Benzol) ist unbedingt erforderlich, da das Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxyd) die Eigenpolymerisation des Nitrils stark aktiviert). Ausbeuten und physikalische Daten stimmen überein.

1.303 N,N,N′-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamin:

Diese Verbindung wird als zweite Fraktion bei der unter 1.1011 beschriebenen Reaktion erhalten.
Ausbeute: 10,5 g (14,1% d. Th.)

Bei Umsetzung der gleichen Mengen, aber Verwendung von Xylol an Stelle von Toluol als Lösungsmittel, kann die Ausbeute an Triverbindung gesteigert werden.
Ausbeute: 20,2 g (27,1% d. Th.)
$C_{27}H_{37}N_5$ (431,61) N ber.: 16,23 gef.: 16,30
Kp.: 163°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5340$
gelbliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Wasser und Aceton.
Durch 30minutiges Erwärmen von 10 g Hexamethylendiamin (0,086 Mol), 30 g 2-Vinylpyridin (0,28 Mol) und 0,75 g Eisessig (0,0125 Mol) auf 240° wurde 15 g (40,4% d. Th.) des Triadditionsproduktes gewonnen.

1.312 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-acetyl)-hexamethylendiamin:

4,3 g (0,01 Mol) der unter 1.303 beschriebenen Verbindung werden wie unter 1.110 umgesetzt und aufgearbeitet.
Ausbeute: 3,6 g (86,3% d. Th.)
$C_{29}H_{39}N_5O$ (473,64) N ber.: 14,79 gef.: 14,50
Kp.: 175°/0,005 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5348$
farblose Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Äther.

1.350 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(β-hydroxyäthyl)-hexamethylendiamin:

4,3 g (0,01 Mol) der unter 1.303 beschriebenen Verbindung werden mit 1 g Wasser vermischt und bei guter Kühlung 4 g (ca. 0,1 Mol) Äthylenoxyd eingewogen. Dann läßt man die Temperatur langsam auf 35° ansteigen, wobei sich die Umsetzung genügend schnell vollzieht. Die gesuchte Verbindung wird durch Destillation isoliert.
Ausbeute: 3,4 g (72% d. Th.)
$C_{29}H_{41}N_5O$ (475,66) N ber.: 14,72 gef.: 15,02
Kp.: 139°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5191$
gelbliches Öl, löslich in Alkohol, Wasser und Aceton.

1.331 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(cyanoäthyl)-hexamethylendiamin:

10 g (0,023 Mol) der unter 1.303 beschriebenen Verbindung werden mit 50 g (ca. 1 Mol) Acrylnitril, dem man noch 1,25 g Eisessig als Katalysator zugegeben hat, etwa 10 Std. am Rückfluß erhitzt. Danach wird wie unter 1.330 angegeben aufgearbeitet.
Ausbeute: 6,0 g (53,5% d. Th.)
$C_{30}H_{40}N_6$ (484,67) N ber.: 17,34 gef.: 17,60
Kp.: 193°/0,08 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5020$

1.332 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N-(γ-aminopropyl)-hexamethylendiamin:

5 g (ca. 0,01 Mol) der unter 1.331 beschriebenen Verbindung löst man in 200 ml abs. Äther und setzt 15 g Lithium-Alanat, welches ebenfalls in 150 ml abs. Äther gelöst wird, tropfenweise hinzu. Die Lösung wird während der Reaktion am Sieden gehalten. Durch Zugabe von etwa 200 g 15%iger NaOH werden der gebildete Komplex und über-

schüssiges Hydrid hydrolysiert, worauf das Umsetzungsprodukt dreimal mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach Abdampfen des Äthers wird im Vakuum fraktioniert.
Ausbeute: 4 g (79,5% d. Th.)
$C_{30}H_{44}N_6$ (488,69) N ber.: 17,20 gef.: 17,01
Kp.: 152°/0,002 Torr
$n_D^{20} = 1,5175$
gelbes Öl.

1.333 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(ω-carbamylo-n-propyl)-hexamethylendiamin:

5 g (0,01 Mol) des unter 1.331 beschriebenen Nitriles werden mit etwa 50 ml 74%iger Schwefelsäure 4 Std. am Rückfluß erhitzt. Danach läßt man noch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich farblose Kristalle abscheiden.
Ausbeute: 3,5 g (39% d. Th.) Fp.: 342°
$C_{30}H_{42}N_6O$ (ber.: 502,68 gef.: 495) N ber.: 16,72 gef.: 16,70

1. 360 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(carbanilido)-hexamethylendiamin:

1 g (0,003 Mol) der unter 1.303 beschriebenen Verbindung werden in 20 ml Äther gelöst und unter Rühren ca. 2,0 g Phenylisocyanat tropfenweise zugesetzt. Es bildet sich ein weißer kristalliner Niederschlag, der aus Aceton umkristallisiert werden kann.
Ausbeute: 1,0 g (ca. 79% d. Th.) Fp.: 134°
N ber.: 15,26 gef.: 15,50
$C_{34}H_{42}N_6O$ (ber.: 550,72 gef.: 535)

1.361 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(thiocarbanilido)-hexamethylendiamin:

1,0 g (0,003 Mol) der unter 1.303 beschriebenen Verbindung werden in 20 ml abs. Äther gelöst. Unter Kühlen setzt man tropfenweise 3 g Phenylsenföl zu. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer kristalliner Niederschlag aus, der auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert wird.
Ausbeute: 0,9 g (68,6% d. Th.) Fp.: 85°
$C_{34}H_{42}N_6S$ (ber.: 556 gef.: 552)
N ber.: 14,81 gef.: 14,50

1.340 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-propen-2-yl-hexamethylendiamin:

5,0 g (0,011 Mol) der unter 1.303 beschriebenen Verbindung werden mit 1,5 g (0,012 Mol) Allylbromid und 0,9 g Kaliumcarbonat in Benzol eine Stunde gerührt. Die Lösung wird durch Filtration vom Kaliumcarbonat abgetrennt, das Lösungsmittel in der Kälte verdunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert.
Ausbeute: 1,0 g (18,3% d. Th.)
$C_{30}H_{41}N_5$ (471,67) N ber.: 14,85 gef.: 14,60
Kp.: 95—100°/10^{-3} Torr
$n_D^{20} = 1,5118$
farblose, viskose Flüssigkeit, die bei längerem Stehen gelb wird.

1.304 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-oktamethylendiamin:

5,0 g (0,035 Mol) Oktamethylendiamin werden im Gemisch mit 10 g (0,095 Mol) 2-Vinylpyridin und 10 ml Toluol und 0,25 g Eisessig 3 Std. am Rückfluß zum Sieden erhitzt.
Ausbeute: 2,4 g (15,1% d. Th.)

3,0 g (0,021 Mol) Oktamethylendiamin, 10 g (0,095 Mol) 2-Vinylpyridin und 0,25 g (0,004 Mol) Eisessig werden 20 Min. auf 180° erhitzt. Nach der Fraktionierung erhält man 2,8 g reine Triadditionsverbindung.
Ausbeute: 2,8 g (29% d. Th.)

7,0 g (0,0485 Mol) Oktamethylendiamin, 40 g (0,38 Mol) 2-Vinylpyridin und 1,0 g (0,0167 Mol) Eisessig erhitzt man 20 Min. bei 200° im Glasautoklaven.
Ausbeute: 11,8 g (52,9% d. Th.)
$C_{29}H_{41}N_5$ (459,66) N ber.: 15,24 gef.: 15,10
Kp.: 185°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5380$

1.313 N,N,N'-Tri-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(acetyl)-oktamethylendiamin:

2,0 g (0,0044 Mol) der unter 1.304 beschriebenen Verbindung werden nach 1.110 umgesetzt und aufgearbeitet.
Ausbeute: 1,3 g (59,4% d. Th.)
$C_{31}H_{43}N_5O$ (501,69) N ber.: 13,95 gef.: 14,0
Kp.: 193°/0,001 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5219$

1.332 N,N,N'-[2-(2-Pyridyl)-äthyl]-N'-(β-cyanoäthyl)-oktamethylendiamin:

5,0 g (0,011 Mol) der unter 1.304 beschriebenen Verbindung werden mit 23 g (0,5 Mol) Acrylnitril und 0,57 g (0,0095 Mol) Eisessig 3 Std. am Rückfluß zum Sieden erhitzt und wie unter 1.330 angegeben aufgearbeitet.
Ausbeute: 3,8 g (66,4% d. Th.)
$C_{32}H_{44}N_6$ (512,72) N ber.: 13,65 gef.: 13,4
Kp.: 162°/0,02 Torr
$n_D^{20} = 1{,}5073$
hellgelbes Öl, löslich in Alkohol und Äther.
Cyanostickstoff wurde im Prozentgehalt nicht berechnet.

1.40 DARSTELLUNG DER TETRAADDITIONSVERBINDUNGEN

1.401 N,N,N',N'-Tetrakis-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin:

6,0 g (0,1 Mol) Äthylendiamin werden im Gemisch mit 50 g (0,476 Mol) 2-Vinylpyridin und 2,5% Eisessig (bezogen auf Vinylpyridin) etwa 4—5 Std. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend kann das Reaktionsgemisch durch mehrmalige Fraktionierung getrennt werden. Infolge starker Zersetzung der Tetraadditionsverbindung sind die Ausbeuten sehr gering.

Ausbeute: 4 g (5% d. Th.)
$C_{30}H_{36}N_6$ (480,64) N ber.: 17,49 gef.: 17,35
Kp.: 183°/0,01 Torr
$n_D^{20} = 1,5616$

1.402 N,N,N',N'-Tetrakis-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-tetramethylendiamin:

4,4 g (0,05 Mol) Tetramethylendiamin werden mit 30 g (0,286 Mol) 2-Vinylpyridin und 2,5% Eisessig umgesetzt und nach 4–5 stündigem Erhitzen fraktioniert.
Ausbeute: 5 g (ca. 2% d. Th.)
$C_{32}H_{40}N_6$ (508,69) N ber.: 16,52 gef.: 16,61
Kp.: 183°/5–10^{-3} Torr
$n_D^{20} = 1,5546$

1.403 N,N,N',N'-Tetrakis-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-hexamethylendiamin:

6,0 g (ca. 0,05 Mol) Hexamethylendiamin, 30 g (0,286 Mol) 2-Vinylpyridin und 2,5% Eisessig werden, wie oben umgesetzt.
Ausbeute: 7 g (ca. 2,8% d. Th.)
$C_{34}H_{44}N_6$ (536,74) N ber.: 15,66 gef.: 15,40
Kp.: 220°/0,02 Torr
$n_D^{20} = 1,5452$

1.404 N,N,N',N'-Tetrakis-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-oktamethylendiamin:

3 g (0,021 Mol) Oktamethylendiamin, 20 g (0,19 Mol) 2-Vinylpyridin und 2,5% Eisessig werden, wie üblich, umgesetzt.
Ausbeute: 3,0 g (2,55% d. Th.)
$C_{36}H_{48}N_6$ (564,79) N ber.: 14,88 gef.: 14,95
Kp.: 225°/10^{-3} Torr
$n_D^{20} = 1,5463$

2.0 PAPIERCHROMATOGRAPHIE

Die Reinheit der Verbindungen konnte durch papierchromatographische Untersuchungen bewiesen werden. Dabei wurde derart vorgegangen, daß jeweils ein Tropfen der zu untersuchenden Verbindung auf das Fließpapier aufgetragen wurde. Das Blatt wurde in das Steiggefäß gehängt, in dem es sich mit Lösungsmitteldampf sättigt. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von 40 ml *n*-Butylalkohol, 10 ml Eisessig (Dichte 1,055–1,064) und 50 ml Wasser verwendet. („Patridge-Gemisch", p_H-Wert von 2,9). Nach Sättigen des Papieres taucht man am unteren Ende ein und läßt unter Luftabschluß stehen. Nach etwa 12stündiger Trennung wurde das Papier getrocknet und sodann mit einer Lösung von 0,2% Ninhydrin in Butanol besprüht und leicht erwärmt. Die durch die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten getrennten Verbindungen zeichnen sich gut in blauer bis gelber Farbe ab.

Die angegebenen Stickstoffwerte wurden teilweise durch Verbrennung nach Dumas bestimmt. In dem überwiegenden Teil der dargestellten Verbindungen wurde der Stickstoff durch Titration mittels Perchlorsäure in Eisessig bestimmt.

Institut für Organische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie,
Leuna — Merseburg

Eingegangen am 10. November 1961

LITERATUR

1. E. Profft, J. prakt. Chem., **4,** 19 (1956).
2. S. C. Dicksman, J. Simon, J. org. Chem., **22,** 259 (1957).
3. G. M. Robinson, R. Robinson, Soc., **123,** 532 (1923); C. M. Mc. Leod, G. M. Robinson, Soc., **119,** 1470 (1921).
4. E. Profft, F. Schneider, Arch. Pharm. Ber. dtsch. Pharmaz. Ges., **289,** *61*, 99 (1956).

О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ «СМЕШАННЫХ ТОКАХ»

Р. РАЛЯ

Работа является синтезом по вопросу об обнаружении и объяснении « смешанных токов» на основе исследований, проведенных автором и сотрудниками, полярографическим и осциллографическим методами.

Указывается в принципе возможное аналитическое применение « смешанных токов», имеющих определенные преимущества — полярографическая дозировка хромата и установление меди в присутствии железа в количестве, большем в 20 раз.

Приводятся некоторые еще неопубликованные результаты действия, производимого тенсио-активными веществами на процесс окисления и одновременное восстановление на капельном ртутном электроде.

Как полярографическое явление «смешанные токи» были впервые замечены М. Калоусеком [1]. Он констатировал, что в цитратном буфере волны восстановления, вызванные электродной реакцией, как например $Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb$ или $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$, сдвинуты в сторону анодных одновременных реакций окисления, как например $Cr^{2+} - \bar{e} \rightarrow Cr^{3+}$ или $Sn^{2+} - 2e \rightarrow Sn^{4+}$, которые появляются в виде волн в катодной области.

Позже И. М. Колтгофф и К. С. Миллер [2] нашли, что в среде КОН, в растворе 0,1 н. волна восстановления растворенного кислорода сдвинута в анодную область при добавлении цианистого калия или сернистого натрия, волны окисления которых появляются в катодной области. Указанные авторы не интерпретируют данного явления, в смысле смешанных токов (как их определяет И. Гейровский [3]); они принимают во внимание только потенциал, соответствующий точке на кривой ток-напряжение, в которой анодный ток диффузии добавленного сульфида уравнивается с катодным током кислорода, называя его « смешанным потенциалом». При изучении явления они предлагают новый тип амперометрического титрования при «смешанном потенциале», при котором титруемое соединение не вступает в химическую реакцию с титровальным веществом.

Подобные явления были замечены также Р. Брдычкой [4] и в дальнейшем больше не были исследованы.

Полярографические смешанные токи появляются в результате одновременного сосуществования на капельном ртутном электроде как восстановления, так и окисления. Это происходит тогда, когда потенциал семиволны окисления более отрицателен, чем потенциал полярографического восстановления из того же раствора. Тогда, при всех более положительных значениях потенциала, чем потенциал окисления, существует первоначально анодный предельный ток. Процесс восстановления при более положительном потенциале протекает от предельного тока окисления в анодной области; явление пропорционально концентрации деполяризующего вещества и вызывает кажущийся перерыв окисления. Вместе с деполяризацией электрода появляется волна тока восстановления. Предельный ток окисления сдвинут в сторону нулевого деления на значение, равное значению восстановления. Теперь предельный ток восстановления существует одновременно с предельным током окисления. При достижении потенциала окисления прекращается анодная поляризация и появляется волна окисления, которая теперь сдвинута в катодную область на значение, соответствующее восстановлению.

На рис. 1 приводится пример восстановления кислорода в присутствии окисления цианида и сульфида, проведенного Р. Раля, А. Майером и Г. Бурлаку [5].

Кривые 2—3 показывают, что волна восстановления $O_2 + 2\bar{e} + 2H_2O = H_2O_2 + 2OH^-$ сдвинута в сторону анодной области в присутствии

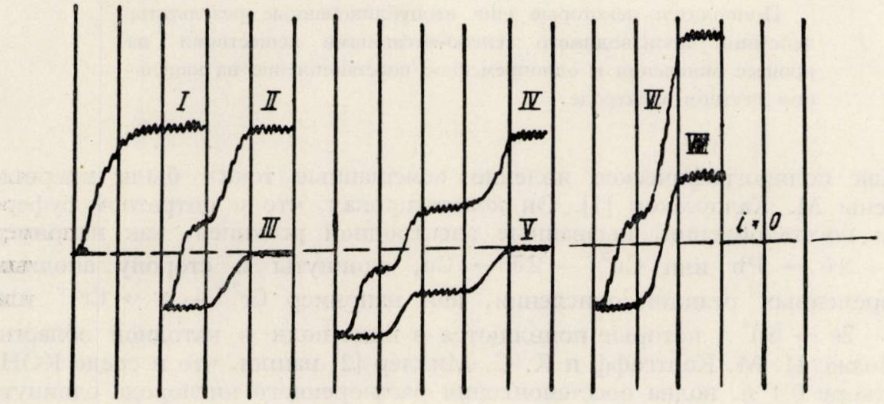


Рис. 1. — Кр. 1—5 мл KNO_3 (насыщ.) + 5 мл H_2O, без удаления кислорода; кр. 2 — 0,5 мл KCN (1:200 М) + 5 мл KNO_3 + 4,5 мл H_2O, без удаления кислорода; кр. 3 — то же, после удаления растворенного кислорода; кр. 4 — 0,5 мл KCN + 0,5 мл K_2S + 5 мл KNO_3 + 4 мл H_2O без удаления кислорода; кр. 5 — то же, после удаления кислорода; кр. 6 — 0,5 мл KCN + 0,5 мл $Hg(CN)_2$ (1:200 м) + 5 мл KNO_3 + 4 мл H_2O, без удаления кислорода; кр. 7 — то же, после удаления кислорода. E = 3,8 в; чувств. 1:40; анод — насыщенный каломель; начальное напряжение 0 в, удаление кислорода путем продувания водорода.

окисления: $2CN^- + Hg = Hg(CN)_2 + 2e^-$. Второй процесс (также окисления) $S^{2-} + Hg = HgS + 2\bar{e}$ сдвигает еще больше волну восстановления в анодную область ввиду того, что теперь предельный анодный ток больше, но предельный катодный ток остается постоянным (кривые 4—5).

При добавлении катодного процесса (восстановление $Hg^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Hg$) увеличивается предельный ток в катодной области, но не изменяется соответствующий ток в анодной области (кривая 6). Последняя кривая показывает анодно-катодную волну окисления иона CN^- и восстановления Hg^{2+} при отсутствии кислорода.

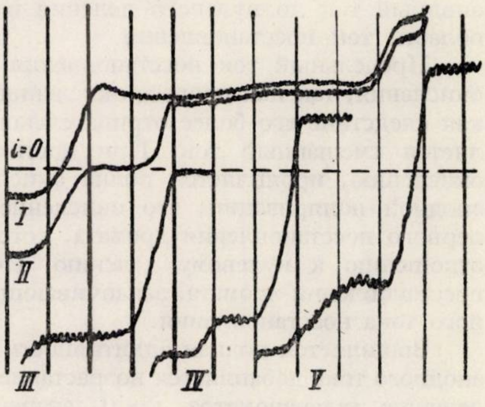


Рис. 2. — Кр. 1 — 0,5 мл CrO_4^{2-} (1:100 м) в KCl 1 м — буфер (pH = 8,95); чувств. 1:50; кр. 2—то же, при добавлении 2 мл сернистого натрия (1:200); кр. 3 — 2 мл Na_2S (1:100)+ +8,5 мл буфера Br.R. (pH=8,95) + 3 мл KCl (насыщ.) + 1,5 мл H_2O; кр. 4 — то же, при добавлении 0,5 мл CrO_4^{2-} (1:100); кр. 5 — то же, при добавлении 1 мл CrO_4^{2-}(1:100) чувств. 1:100; 0,2 в/абсцисса, удаление кислорода при помощи водорода.

Другой пример совместного восстановления хромата и окисления сульфида, изученный Р. Раля и Г. Бурлаку [6], показывает, что восстановления более отрицательные, чем окисление, не изменяются, тогда как восстановления более положительные появляются от предельного тока окисления и вызывают сдвиг волны окисления в сторону катодной области, как видно из рис. 2.

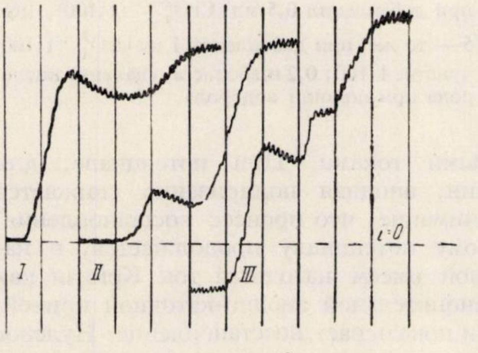
Из кривых 4 и 5 на рис. 2 видно, что восстановление проявилось уменьшением анодной поляризации. После этого на горизонтальном отрезке кривой до потенциала окисления существует предельный ток восстановления, а также предельный ток окисления. В данном случае мы имеем дело со смешанными токами. При потенциале, для которого проявляется волна окисления, анодная поляризация снижается до нуля, $i = 0$, но принимая во внимание, что процесс восстановления, соответствующий более положительному потенциалу продолжается, в катодной области в продолжение кривой имеем катодный ток. Кривая как бы соответствует окислительно-восстановительной анодно-катодной кривой, для которой величина катодной области показывает восстановление. Нулевое деление гальванометра остается без изменения.

Более сложный случай наблюдается при одновременном восстановлении хромата и окислении сульфида, изученном в зависимости от изменения pH, как в случае избытка сульфида, так и в случае избытка хромата [6]. На рис. 3 кривые 1 и 2 показывают, что первая волна восстановления хромата $CrO_4^{2-} + 3e^- \rightarrow Cr^{3+}$ разделяется на две волны между pH = 8 и pH = 12. Как показано в приведенной работе, часть волн, соответствующая $E_{1/2} \sim -0,3$ в, вызвана током поглощения, а часть, соответствующая $E_{1/2} \sim -0,8$ в,

— диффузией. Добавление при pH = 9 процесса окисления сульфида ($S^{2-} + Hg = HgS + 2e^{-}$) сдвигает соответствующим образом начало кривой в анодную область, а в катодной области волна окисления сульфида при $E_{1/2} \sim 0{,}6$ в находится между двумя волнами восстановления хромата, как видно на кривой 3. В случае этой кривой, при потенциале, при котором начинается деполяризация в результате восстановления на капельном электроде, уже наблюдается анодный ток. Восстановление компенсирует анодный ток до нулевого деления и продолжает показывать в катодной области ток восстановления.

Предельный ток восстановления включает все же и предельный ток окисления, так как процесс окисления сульфида продолжается на электроде как следствие его более отрицательного потенциала. В данном случае появляется смешанный ток. При достижении потенциала, соответствующего окислению, проявляется волна окисления, указывающая на прекращение анодной поляризации; это окисление прекращается при предельном токе первого восстановления хромата, который занимает обычное положение по отношению к нулевому делению. После этого появляется вторая волна восстановления хромата, заканчивающаяся при достижении общего предельного тока восстановления.

Выявляется полная аддитивность волн, в том смысле, что к снижению анодного тока добавляется возрастание катодного. По отношению к нулевому делению гальванометра, $i = 0$, значение до общего предельного анодного тока пропорционально процессам окисления, а значение до предельного катодного тока — пропорционально процессам восстановления, даже если последние кажутся прерванными противоположными процессами, вне зависимости от формы кривых.



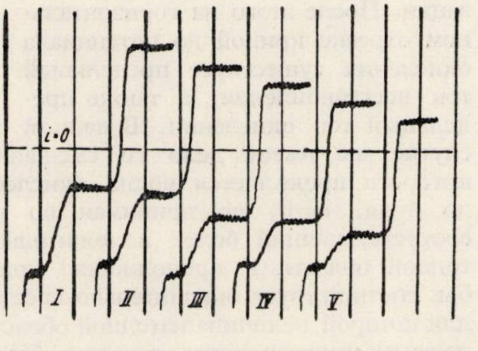


Рис. 3. — Кр. 1 — 1 мл CrO_4^{2-} (1:100) + 3 мл KCl насыщ. + 6,4 мл буфера BrR pH=7,96 + + 4,6 мл H_2O; кр. 2 — то же + 8 мл буфера BrR pH=11,98 + 3 мл H_2O; кр. 3 — 1 мл CrO_4^{2-} (1:100) + 0,25 мл Na_2S (1:100 + 3 мл KCl насыщ. + 6,7 мл буфера BrR pH=8,95 + + 3,15 мл H_2O.

Рис. 4. — Кр. 1 — 3 мл CrO_4^{2-} (1:800) + 0,75 мл Na_2S (1:200) + 4 мл KCl насыщ. + 10 мл буфера BrR pH=8,95 + 2 мл + 1 м + 0,25 мл H_2O; кр. 2 — 2,5 мл CrO_4^{2-} + то же; кр. 3— 2 мл CrO_4^{2-} + то же; кр. 4 — 1,5 мл CrO_4^{2-} + то же; кр. 5 — 1 мл CrO_4^{2-} + то же.

Это заключение можно применять в аналитических целях. Так, например, в случае восстановления хромата первая волна, полученная при наложении тока адсорбции на ток диффузии, по уровню не пропорциональна концентрации. Если восстановление хромата протекает одновременно с окислением сульфида, можно определять полярографическим методом хромат по катодной ветви волны окисления сульфида, для которой уровень пропорционален концентрации хромата [6], как видно из рис. 4.

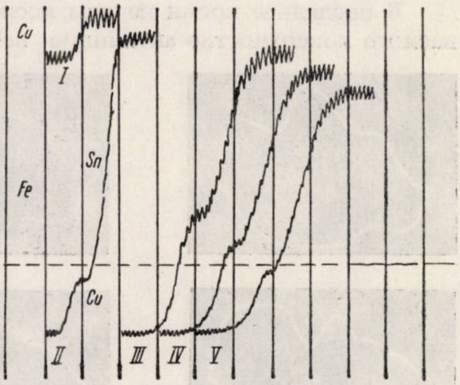


Рис. 5. — Кр. 1 — 2 мл Fe^{3+} (1:50 м) + 2 мл Cu^{2+} (1:500) + 5 мл виннокаменной кислоты 2 М + 1 мл геля + 5 мл H_2O; кр. 2 — 2 мл Fe^{3+} + 2 мл Cu^{2+} + 3 мл $SnCl_2$ (1:100 м) + 2 мл H_2O + 5 мл виннокаменной кислоты + 1 мл геля; чувств. 1:50; кр. 3 — 4 мл Cu^{2+} (1:500) + 2 мл Fe^{3+} (1:500) + 3 мл $SnCl_2$ (1:100) + 5 мл виннокаменной кислоты + 1 мл геля; кр. 4 — 3 мл Cu^{2+} + то же; кр. 5 — 3 мл Cu^{2+} + то же; начальный потенциал + 0,2 в — 200 мв/абс.; чувств. 2.10^{-7} А/мм.

Следовательно, положение полярографической волны, данной деполяризующим веществом, зависит при том же значении потенциала от поляризации капельного электрода; та же волна восстановления может появиться на различных расстояниях от нулевого деления гальванометра, даже в анодной области, в зависимости от анодной поляризации электрода с некоторым процессом окисления, обладающим более отрицательным потенциалом, чем восстановление.

Таким образом, можно применять смешанные токи при полярографическом анализе, вызывая более отрицательной волной окисления сдвиг в сторону анодной области двух более положительных волн восстановления; в данном случае вторая волна, не помещающаяся в шкалу, становится определяемой аналитически.

Р. Раля и Е. Симинюк [7] показали, что, таким образом, можно определять полярографическим методом малые концентрации меди в присутствии железа в количествах, превышающих первые в 20 раз. При добавлении ионов Sn^{2+} в необходимом количестве волны восстановления железа и меди сдвинуты в сторону анодной области, так что катодную волну меди можно привести к нулевому делению гальванометра и увеличить при помощи чувствительности без того, чтобы эта волна стала неизмеряемой в результате преувеличенных колебаний.

Рис. 5 является примером такого определения.

Окисление и восстановление, протекающие одновременно, были также исследованы при помощи осциллографа. На рис. 6 показаны осциллографические кривые $dv/dt - f(v)$ в случае восстановления хромата при наличии окисления сульфида [6]. На данном рисунке осциллограмма 1, соответствующая полярографической кривой 2 на рис. 3, показывает два зубца на катодной ветви, соответствующие двум волнам восстановления. Наличие процесса окисления сульфида видно на осциллограмме 2, эквивалентной полярографической кривой 3 на рис. 3. Зубец появляется на катодной ветви между двумя зубцами, соответствующими восстановлению хромата, хотя в данном случае имеет место окисление.

При сравнении осциллограмм 3 и 4 видно, что добавление хромата отражается на анодной ветви, увеличивая зубец, соответствующий сульфиду. То же можно констатировать и на осциллограммах 5 и 6, эквивалентных кривым IV и V полярограммы, показанной на рис. 4.

В последнее время начаты исследования относительно влияния, оказываемого поверхностно-активными веществами на волны окислений и восстановлений, протекающих одновременно. При окислении цианида в присутствии кислорода добавление желатина вызывает снижение тока в анодной области, тогда как предельный катодный ток остается постоянным при определенной концентрации желатина. Потенциал $E_{1/2}$ этого тока в анодной области переходит в область отрицательных значений до совпадения волн, как видно из рис. 7.

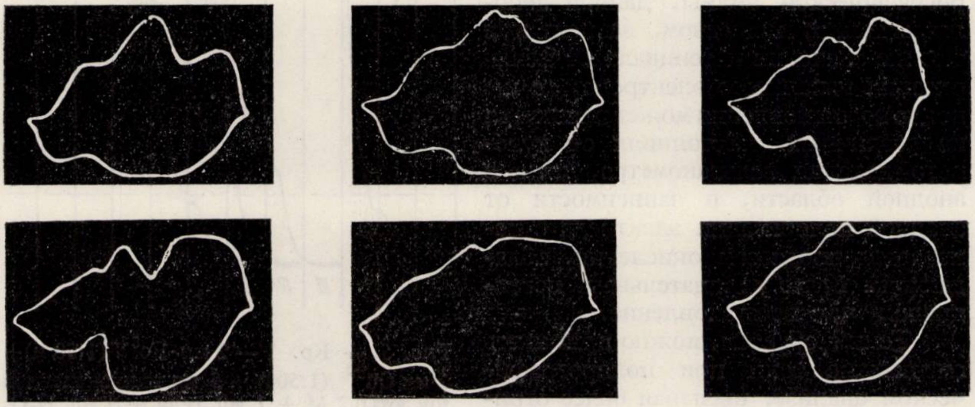


Рис. 6. — Осц. 1., Осц. 2., Осц. 3., Осц. 4., Осц. 5., Осц. 6.

Осц. 1 — 2 мл CrO_4^{2-} (1:100) + 6 мл KCl + 12,2 мл буфера BrR pH=9,91 + 9,8 мл H_2O; осц. 2—то же, при добавлении 0,5 мл; осц. 3 — 2 мл Na_2S (1:50) + 6 мл KCl насыщ. + 13,4 мл буфера pH = 8,95 + 8,6 мл H_2O; осц. 4 — то же, при добавлении 1 мл CrO_4^{2-}; осц. 5 — 0,5 мл CrO_4^{2-} + 1 мл Na_2S + 8 мл KCl + 13,4 мл буфера BrR pH=8,95 + 9,1 мл H_2O; осц. 6 — 1,5 мл CrO_4^{2-} + то же.

При восстановлении метаванадата при наличии окисления цианида *), добавление желатина тормозит только восстановление в анодной области, и на рис. 8 кривые 1, 2 и 3 показывают, что предельный ток окисления остается постоянным. Наличие изоамилового спирта влияет на волны катодной области, тогда как восстановление в анодной области остается без изменения. (Рис. 8, кривые 4 и 5); добавление аргинина влияет на волну восстановления подобно желатину (кривые 6 и 7, рис. 8).

---

*) R. Ralea, Gh. Burlacu, *Influenţa substanţelor tensio-active asupra oxidărilor şi reducerilor care au loc concomitent polarografic* (результаты еще не опубликованы).

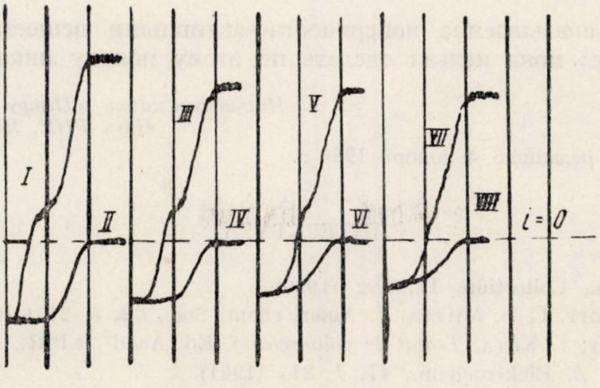


Рис. 7. — Кр. 1 — 0,7 мл KCN (1:200 м) + 5 мл KNO_3 насыщ. + 4,3 мл H_2O в присутствии кислорода; кр. 2 — то же, после удаления кислорода; кр. 3 — 0,7 мл KCN + 5 мл KNO_3 насыщ. + 0,5 мл геля (0,1%) + 3,8 мл H_2O (в присутствии кислорода); кр. 4 — то же, после удаления кислорода; кр. 5 — 0,7 мл KCN + 5 мл KNO_3 насыщ. + 1 мл геля + 3,3 мл H_2O в присутствии кислорода; кр. 6 — то же, после удаления кислорода; кр. 7 — 0,7 мл KCN + 5 мл KNO_3 насыщ. + 1,5 мл геля + 2,8 мл H_2O в присутствии кислорода; кр. 8 — то же, после удаления кислорода; 200 мв/абсцисса; чувств. 1:30; анод каломель, насыщ. мостиком KNO_3.

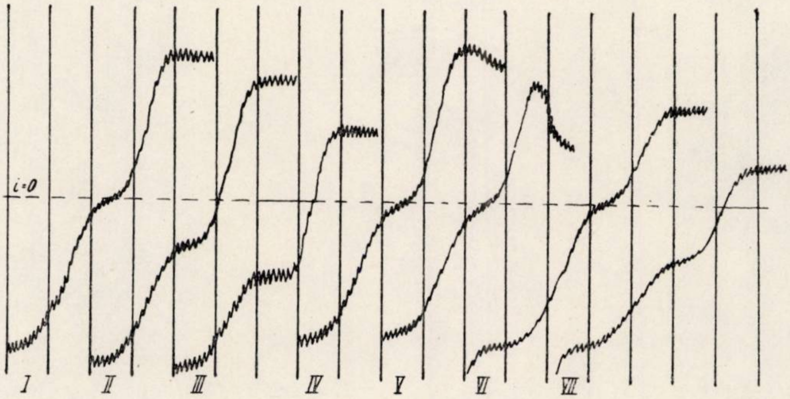


Рис. 8. — Кр. 1 — 2 мл NH_4VO_3 + 1 мл NaCN + 5 мл борной кислоты 1/5 + 5 мл оксалата калия 1 м + 2 мл H_2O; кр. 2 — то же + 0,75 мл геля 0,1%; кр. 3 — то же + 1,5 мл геля; кр. 4 — то же + 0,5 мл изоамилового спирта 2%; кр. 5 — то же + 1 мл изоамилового спирта 2%; кр. 6 — то же + 0,2 мл аргинина 1%; кр. 7 — то же + 2 мл аргинина 1%; 100 мв/абс., начальное напряжение 30,1 в, чувств. 1:30.

Влияние, оказываемое поверхностно-активными веществами, продолжает изучаться; пока нельзя сделать по этому поводу никаких выводов.

Институт химии «Петру Пони» Академии
Наук РНР, Яссы

Представлена в редакцию 4 ноября 1961 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kalousek, Collection, **11,** 592 (1939).
2. I. M. Kolthoff, C. S. Miller, J. Amer. chem. Soc., **62,** 8, 2171 (1940).
3. J. Heyrovsky, I. Kûta, *Tratat de polarografie*. Ed. Acad. R.P.R., (1959). стр. 194.
4. E. Brdička, Z. Elektrochem., **47,** *1*, 314 (1941).
5. R. Ralea, A. Meyer, Gh. Burlacu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Iaşi, **10,** *1*, 1 (1959).
6. R. Ralea, Gh. Burlacu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Iaşi, **11,** *2*, 193 (1960).
7. R. Ralea, Eugenia Siminiuc, An. St. Univ., Iaşi, Secţ. I, **6,** *4*, 959 (1960).

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA FLUIDISATION

PAR

SERGIU D. RAȘEEV

Les relations déduites antérieurement pour la fluidisation homogène exprimaient le rapport entre la vitesse du fluide et la densité volumétrique de la couche fluidisée. Cette fois, l'auteur communique ses résultats au sujet de la validité des relations concernant la fluidisation des mélanges de granules de dimensions différentes ainsi que les vérifications expérimentales relatives à la fluidisation avec apport continu de matériel solide dans la couche. Il prouve que les relations antérieurement déduites, permettent la détermination exacte de la vitesse du fluide correspondant au passage dans le domaine de la fluidisation hétérogène, ainsi que la détermination quantitative du degré de non-homogénéité de la couche fluidisée. Il formule des considérations sur les dérogations constatées par divers auteurs au sujet de la fluidisation des granules ayant des dimensions inférieures à 350 μ. Il expose des généralisations relatives au mouvement parfaitement désordonné des particules dans l'espace.

Dans la partie finale, il cite une série de travaux concernant la réalisation en couche fluidisée de certains processus technologiques.

Les avantages de la réalisation en couche fluidisée des processus exigeant le contact d'un solide avec un fluide, ainsi que la possibilité de modifier dans de très larges limites la concentration de la phase solide dans le cas de la fluidisation par un liquide, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre d'hommes de science pour les problèmes de l'hydraulique, de l'échange de chaleur et de la cinétique des processus physiques et chimiques en couche fluidisée, ainsi que pour d'autres questions se rattachant à la fluidisation.

Ces questions ont fait l'objet de plusieurs monographies [1] — [6]. Il existe d'ailleurs dans certains pays des organisations spécialisées dans les recherches de fluidisation.

Pourtant, ceux qui se sont occupés de la question n'ont pas déduit une relation, universellement valable, exprimant la corrélation entre la vitesse du fluide et la concentration de la phase solide dans la couche fluidisée. Les relations qu'ils ont fournies sont limitées à certains domaines et à certaines conditions de fluidisation.

Dans l'un de nos travaux antérieurs [7], on a déduit théoriquement, en partant de la nature physique du phénomène de fluidisation, une relation généralement valable pour la fluidisation homogène de tout matériau solide, par tout fluide (gaz ou liquide).

Cette relation revêt la forme:

$$v_p = v_l \left[\frac{1}{1 - b\left(\dfrac{\gamma_{vf}}{\gamma_a}\right)^{2/3}} \pm \frac{a\gamma_0}{\gamma_{vf}} \right]; \ldots \qquad (1)$$

où v_p est la vitesse de flottage (chute);

v_l — la vitesse du fluide dans la section totale de l'appareil;

γ_{vf} — la densité volumétrique du solide dans la couche fluidisée;

γ_a — la densité apparente des granules du matériau solide;

a — le rapport gravimétrique entre la quantité de solide et la quantité de fluide traversant la couche dans la même unité de temps;

γ_0 — la densité du fluide;

b — constante, fonction de la forme du matériau solide;

le signe plus (+) se réfère à la circulation descendante, et le signe moins (—) à la circulation ascendante du matériau solide.

A défaut d'un apport de matériaux solides dans la couche $a = 0$, la relation (1) devient

$$v_p = \frac{v_l}{1 - b\left(\dfrac{\gamma_{vf}}{\gamma_a}\right)^{2/3}}; \ldots \qquad (2)$$

La relation (2) a été vérifiée par nous expérimentalement, pour divers matériaux solides de dimensions homogènes, comprises entre 0,1 et 3,5 mm, et de forme pratiquement sphérique ou irrégulière, fluidisés par divers liquides [8] et gaz [9]. Nous avons utilisé aussi les données expérimentales publiées par d'autres auteurs [10].

Dans tous les cas, la concordance des valeurs calculées par la relation (2) avec les valeurs expérimentales a été tout à fait satisfaisante, l'erreur maximum étant inférieure à ± 3%, et l'erreur moyenne, résultant d'une série d'essais, inférieure à ± 1,5%, par conséquent de l'ordre des erreurs expérimentales.

Dans nos travaux ultérieurs la relation (2) a été également vérifiée pour des mélanges de granules de différentes dimensions, la concordance étant la même que pour les granules homogènes. La figure 1 reproduit une de ces vérifications.

Bien que la relation (1), correspondant au cas d'une circulation continue de solide à travers la couche, représente le développement de la relation (2) fondé sur des considérations élémentaires [7], nous avons toutefois procédé à sa vérification expérimentale par des fluidisations avec un liquide [11].

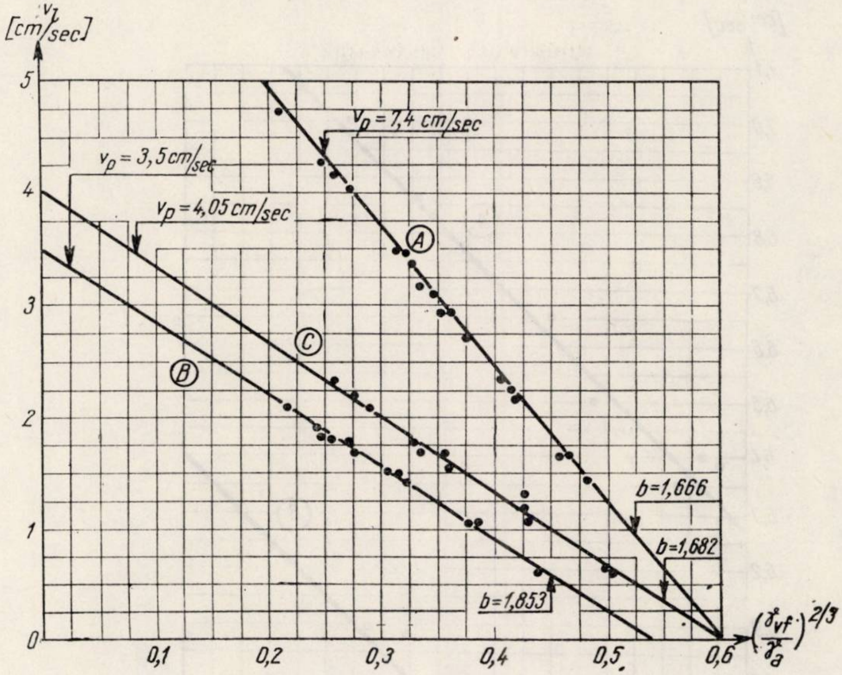


Fig. 1. — Fluidisation par l'eau des mélanges de granules. *A* — sable à limites granulométriques de 0,43—0,60 mm; *B* — sable à limites granulométriques de 0,25— 0,30 mm; *C* — mélange en proportion de 1/1 des deux sables.

On a constaté que pour une composition granulométrique étroite, la concordance de la relation (1) avec les données expérimentales est la même que dans le cas de la relation (2). Dans le cas d'une large composition granulométrique du matériau solide, les écarts peuvent même atteindre ± 7%, par suite de l'élimination plus rapide des petites granules de la couche, fait confirmé par des observations visuelles. La figure 2 représente deux des vérifications expérimentales effectuées.

On a étudié en même temps le passage de la fluidisation homogène à la fluidisation hétérogène, caractérisée par l'apparition des bulles de fluide qui traversent la couche, ou par pistonnage lorsque le diamètre des bulles de fluide atteint l'ordre de grandeur du diamètre du tube utilisé pour l'essai.

Conformément à la représentation graphique qualitative faite par F. A. Zenz et publiée dans la monographie de D. F. Othmer [4], le domaine de la fluidisation hétérogène est délimité en coordonnées $\frac{\gamma_a}{\gamma_0}$; $\eta_a = 1 - \frac{\gamma_{vf}}{\gamma}$

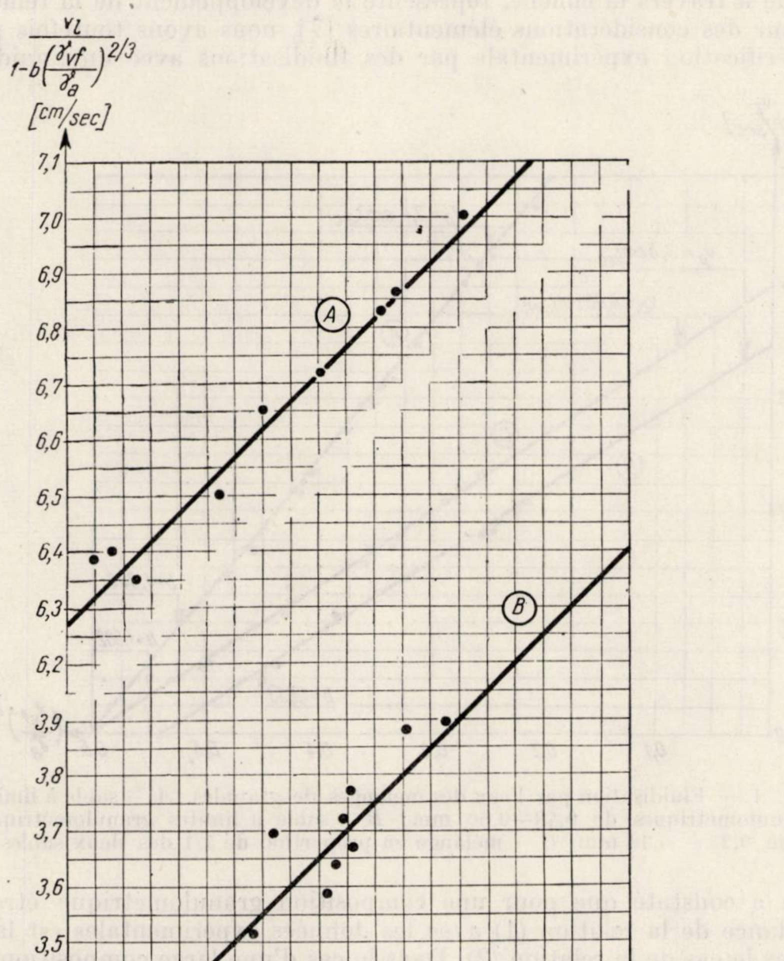


Fig. 2. — Vérification expérimentale de la relation (1) — fluidisation avec apport de solide dans la couche. *A* — sable à limites granulométriques de 0,40—0,43 mm fluidisé par l'eau ; *B* — sable à limites granulométriques de 0,20—0,30 mm fluidisé par l'eau.

par une courbe représentée dans la figure 3 et dont la position est déterminée par les dimensions et la composition granulométrique du matériau solide. Il résulte de cette représentation que le domaine de la fluidisation hétérogène est d'autant plus large que le rapport $\frac{\gamma_a}{\gamma_0}$ est plus grand. C'est pourquoi la fluidisation hétérogène est fréquente pour les gaz et rarement rencontrée pour les liquides.

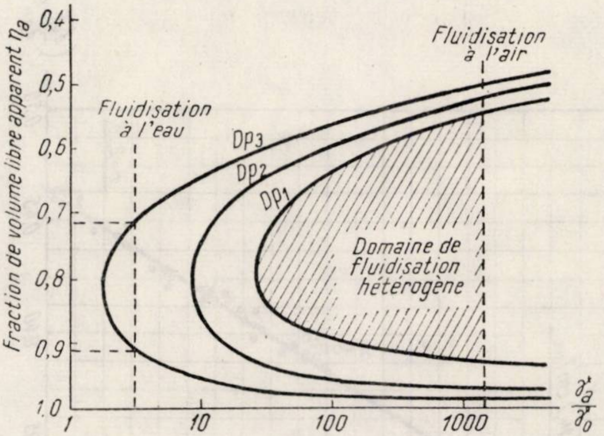


Fig. 3. — Délimitation du domaine de la fluidisation hétérogène, conformément à la représentation qualitative de F. A. Zenz.

Les résultats de la fluidisation par l'air, des poudres d'aluminium, effectuée par nous, ont montré que la position des points expérimentaux, ayant les coordonnées $\left(\frac{\gamma_{vf}}{\gamma_a}\right)^{2/3}$; v_l, est celle représentée dans la figure 4, où sont reproduites deux des séries d'essais effectués.

On constate ainsi que seuls les points expérimentaux correspondant à la fluidisation homogène s'alignent sur la droite $\frac{1}{b} \dots v_p$ et que, par conséquent, ainsi qu'il résulte implicitement du travail cité [7], les relations (1) et (2) ne sont valables que pour la fluidisation homogène.

En effet, la constante b de ces relations est donnée par l'expression [7]:

$$b = \frac{s}{\varepsilon^2 V_g^{2/3}},$$

où s est la section la plus grande d'un granule orienté normalement sur la direction de mouvement du fluide,

V_g — le volume du granule,

ε — le coefficient de répartition non uniforme.

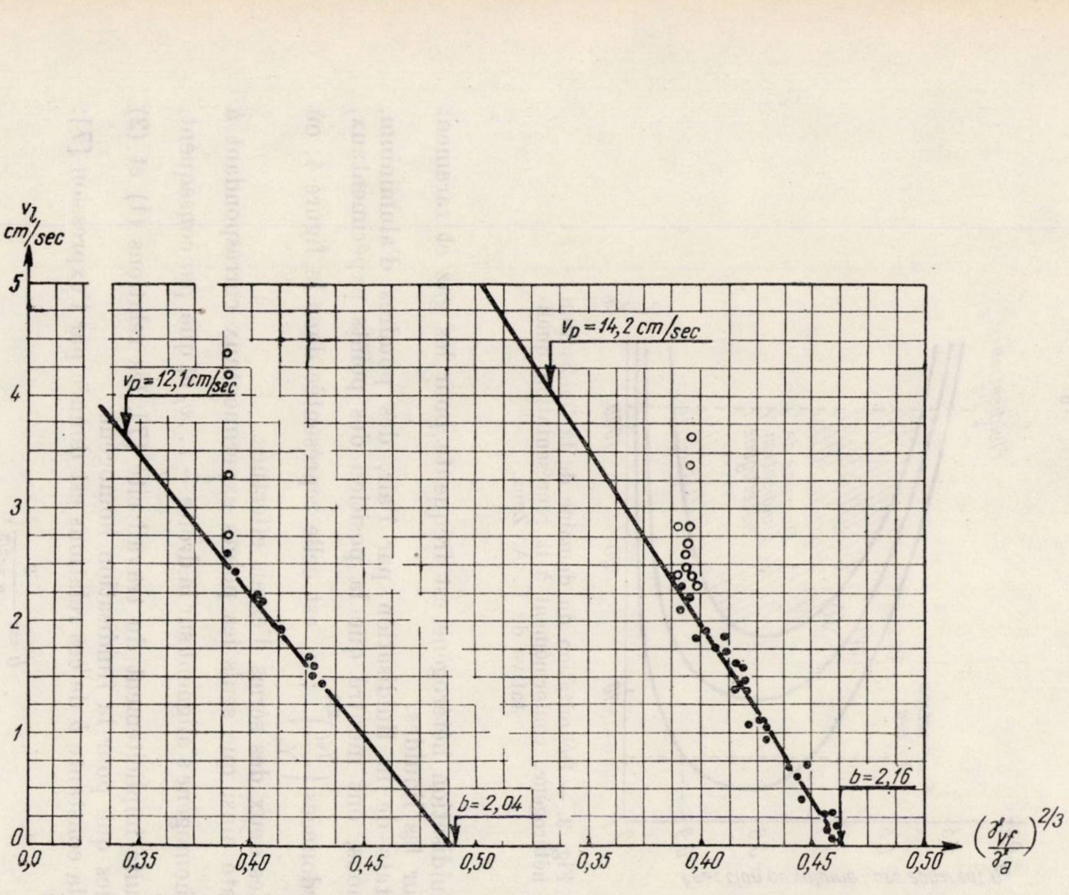


Fig. 4. — Domaine du passage de la fluidisation homogène à la fluidisation hétérogène.
● — points expérimentaux correspondant à la fluidisation homogène;
○ — points expérimentaux correspondant à la fluidisation hétérogène.

Pour la déduction des relations (1) et (2), faite dans le travail [7], nous avons considéré la répartition spatiale uniforme des granules ($\varepsilon = 1$), ce qui correspond à la fluidisation homogène. Pour la fluidisation hétérogène $\varepsilon < 1$, b acquiert des valeurs plus grandes que celles qui correspondent à la fluidisation homogène, ce qui est confirmé par nos données expérimentales (fig. 4).

Dans la fluidisation hétérogène seule une partie du fluide passe parmi les granules et produit leur fluidisation, le reste du fluide traverse la couche sous forme de bulles, tout comme dans le cas de deux liquides incomplètement miscibles. C'est pourquoi, dans le domaine de la fluidisation hétérogène, les points expérimentaux sont situés au-dessus de la droite $\frac{1}{b} \ldots v_p$ (cf. fig. 4) et, ce qui est évident, le segment de l'ordonnée situé entre cette droite et le point expérimental correspond à la quantité de fluide qui traverse la couche sous forme de bulles.

Nos recherches dans le domaine de la fluidisation hétérogène, ainsi que l'utilisation de la relation (2) et du graphique $\left(\frac{\gamma_{vf}}{\gamma_a}\right)^{2/3} \ldots v_l$, permettent donc: *a)* la détermination exacte du passage de la fluidisation homogène à la fluidisation hétérogène par la détermination dans le graphique des coordonnées du point d'intersection des droites correspondant à la fluidisation homogène et hétérogène; *b)* l'appréciation quantitative du degré de nonhomogénéité — c'est-à-dire du rapport entre la quantité du fluide qui traverse la couche sous forme de bulles et de celle qui fluidise les granules — par la détermination des deux segments, où la droite $\frac{1}{b} \ldots v_p$ coupe l'ordonnée du point expérimental, ce qui ouvre ainsi de nouvelles possibilités pour l'étude de la fluidisation hétérogène.

La majorité des auteurs qui se sont occupés du côté quantitatif de l'hydraulique de la fluidisation [1], [4] — [6], affirment que les granules de petites dimensions se comportent comme si leur diamètre était supérieur au diamètre mesuré. M. Leva utilise une courbe de correction pour calculer la fluidisation par les gaz des granules ayant moins de 350 μ. J. Ciborowski [12] cite les travaux de W. K. Lewis [13], qui prouvent la différence sensible entre la vitesse de glissement et la vitesse de sédimentation dans le cas de granules d'un diamètre inférieur à 350 μ. Tous les auteurs constatent que ce phénomène s'accentue avec la diminution du diamètre des granules; les uns [4], [6] l'expliquent par l'agglomération des particules par suite des charges électriques résultant du frottement des granules.

Nos essais expérimentaux et le calcul de certaines installations ont confirmé la nécessité de corriger les valeurs v_p des petites particules par des coefficients équivalant aux valeurs du graphique de M. Leva ou du graphique reproduit par J. Ciborowski. On a constaté en même temps que pour les granules irréguliers la constante b diminue avec la diminution du diamètre du granule, tendant vers la valeur 1,209 correspondant à une sphère.

Les recherches effectuées jusqu'à présent nous autorisent à considérer que ce phénomène n'est pas dû à l'agglomération des particules, mais à l'orientation, à leur surface, d'un film de fluide, dont l'épaisseur dépend des forces d'adsorption et des forces de frottement de l'intérieur de la couche fluidisée. Au point de vue hydraulique, dans ce cas les granules se comportent comme si leur diamètre était augmenté de deux épaisseurs de film — diamètre hydraulique, tandis que la forme correspondrait à la surface extérieure du film —, forme hydraulique plus régulière que la forme du granule. Comme l'épaisseur du film ne dépend pas de la grandeur du granule, le rapport entre le diamètre hydraulique et le diamètre du granule, et par conséquent l'augmentation de la vitesse de flottage — v_p, sera d'autant plus grand que le granule est plus petit. L'estompage des irrégularités de la surface des granules par suite de l'adsorption, qui a pu être observé au microscope par l'adsorption de certains colorants dissous dans un liquide, explique la baisse de la constante b constatée expérimentalement. La régularisation de la forme conduit aussi à la diminution du facteur de forme φ et par conséquent à l'augmentation encore plus prononcée de la vitesse de flottage.

La concordance parfaite de la relation (2) avec les données expérimentales confirme indirectement le contenu essentiel du raisonnement ayant abouti à sa déduction [7], à savoir que la répartition spatiale des particules fluidisées homogènes équivaut à un modèle statique à répartition cubique des particules dans les nœuds du réseau.

Dans le cas de la fluidisation homogène, son équivalence avec le modèle indiqué est parfaitement justifiée. On sait que la répartition la moins serrée des sphères de même diamètre et formant une couche stationnaire correspond précisément à un réseau de ce genre; or il est difficile de supposer qu'en passant de cet état limite de l'état stationnaire, à l'état de fluidisation homogène qui représente une dispersion plus avancée du solide dans l'espace, la position statistique moyenne des sphères passerait à une répartition spatiale moins dispersée.

La vérification indirecte du modèle statique correspondant à la position statistique moyenne des granules solides, dans le cas de la fluidisation homogène, permet toutefois la généralisation de ce modèle pour tous les mouvements parfaitement désordonnés des particules dans l'espace, ce qui, croyons-nous, offre des perspectives intéressantes aux recherches dans les divers domaines de la chimie-physique et colloïdale, de la physique, de la physique atomique, et des divers domaines de la technique.

Des confirmations expérimentales aussi pour d'autres mouvements parfaitement désordonnées, permettraient de formuler une loi générale, par laquelle dans tous les cas de mouvement de particules dans l'espace, mouvement parfaitement désordonné, la position statistique moyenne de ces particules correspond à un réseau cubique.

*

Nos recherches dans le domaine de la fluidisation ont été également orientées vers les questions pratiques de réalisation de nouveaux processus en couche fluidisée, et vers l'étude de la cinétique des réactions correspondantes.

Ainsi, collaborant avec I. Nicula, nous avons étudié et réalisé le raffinage par des terres à foulon agissant en couche fluidisée et à contre-courant, des huiles minérales et d'autres fractions de pétrole brut; en même temps, nous avons étudié les méthodes du calcul de l'adsorption à contre-courant [14] et de lavage de l'adsorbant [15].

Avec A. Stoica, nous avons étudié la pyrolyse, sur un porteur de chaleur fluidisé, des mélanges de propane-butane.

Avec M. Gagiu nous avons étudié la polymérisation sur acide orthophosphorique en couche fluidisée, du propène, obtenant ainsi un mélange de dimères, trimères et tétramères.

A. Popovici a réalisé dans notre laboratoire le raffinage par des terres à foulon en couche fluidisée des essences de craquage thermique.

Ces travaux feront l'objet de communications séparées.

Institut de Pétrole, de Gaz et de Géologie,
Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 14 novembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Reboux, *Phénomènes de fluidisation.* Association Française de Fluidisation, Paris, 1954.
2. — *Probleme de chimizare a cărbunelui și fluidizare.* Institutul de studii romîno-sovietic, Acad. R.P.R., 1955.
3. — Journée de fluidisation, 11 juin 1956. Association Française de Fluidisation, Paris, 1956.
4. D. F. Othmer, *Fluidization.* Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956.
5. L. Esayan, M. Esayan, *Fluidizarea.* Ed. tehnică, Bucarest, 1959.
6. M. Leva, *Fluidization.* McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959.
7. Sergiu D. Rașeev, Studii și cercetări chimie, Acad. R.P.R., **5**, *4*, 569 (1957).
8. Sergiu D. Rașeev, S. Feyer-Hoffman, P. Valter, L. Verman, Studii și cercetări chimie, Acad. R.P.R., **5**, *4*, 581 (1957).
9. Sergiu D. Rașeev, Studii și cercetări chimie, Acad. R.P.R., **6**, *2*, 295 (1958).
10. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, W. C. Bauer, Ind. Eng. Chem., **6** (1949).
11. Sergiu D. Rașeev, Kurt Clemens, Doru Popescu, Comunicare la sesiunea științifică a Inst. de Petrol, Gaze și Geologie din București, 1958, **8.**
12. J. Ciborowski, *Inzynieria chemiczna* (cité d'après la traduction russe, IIe édition, Госхимиздат, Ленинград, 1958).
13. W. K. Lewis, Ind. Eng. Chem., **41,** 1104 (1949).
14. I. Nicula, Petrol și gaze, *3*, 137 (1961).
15. — Petrol și gaze, *6*, 276 (1961).

EXISTENCE DES INTERVALLES MUSICAUX DANS LES SÉRIES SPECTRALES

par

D. RĂDULESCU

Dans ce travail, on établit le fait que les intervalles existant entre les fréquences des raies et des bandes spectrales sont identiques aux intervalles acoustiques dans la gamme naturelle, et l'on propose une formule exponentielle permettant de calculer les fréquences des séries spectrales qui, dans le cas des substances étudiées, concordent très bien avec la réalité.

Le spectre acoustique d'un instrument musical donné jouit de la propriété suivante:

Entre les hauteurs (fréquences) des sons constituant le timbre dans une gamme donnée, tout comme entre les notes de la gamme excitée, *les intervalles sont toujours ceux de la gamme naturelle.* Soixante-dix pour cent de ces intervalles ont été mesurés et décrits, il y a plus de 2 000 ans, et on les trouve dans le traité d'harmonie d'Aristoxène. Dans le tableau 1, qui comprend

Tableau 1

Intervalles de la gamme naturelle et leurs valeurs

do dièse mineur	81/80	fa dièse majeur (A)	25/18
do dièse majeur (A)	25/24	sol bémol majeur	45/32
ré bémol majeur	135/128	sol bémol mineur (A)	3/2
ré bémol mineur	16/15	sol dièse majeur (A)	25/16
ré bémol mineur (A)	27/25	la bémol (A)	8/5
ré majeur	10/9	la majeur (A)	5/3
ré mineur (A)	9/8	la bémol mineur	81/50
ré dièse majeur (A)	75/64	la mineur	27/16
mi bémol mineur (A)	6/5	la dièse mineur (A)	125/72
mi majeur (A)	5/4	la dièse majeur	225/128
mi mineur (A)	81/64	si bémol mineur (A)	9/5
fa dièse mineur (A)	32/25	si bémol majeur	16/9
mi dièse mineur (A)	125/96	si majeur (A)	15/8
fa majeur	4/3	do bémol mineur (A)	48/25
fa mineur (A)	27/20	si dièse mineur (A)	125/64

les intervalles de la gamme naturelle, les valeurs trouvées par Aristoxène sont indiquées par (A).

Ces intervalles acoustiques de la gamme naturelle jouissent d'une propriété très intéressante, à savoir que leurs seuls facteurs premiers sont 2, 3 et 5. C'est à cette propriété que l'on doit le fait que les rapports entre deux intervalles quelconques se réduisent toujours aux intervalles de la même gamme naturelle, ainsi que le montre le tableau 2.

Tableau 2

Groupe d'intervalles de la série do dièse mineur (81/80) et de la série do dièse majeur (25/24)

Do dièse mineur multiplié par do dièse majeur = ré bémol mineur = 135/128
Do dièse mineur multiplié par ré bémol mineur = ré bémol (Ar) = 27/25
Do dièse mineur multiplié par ré majeur = ré mineur = 9/8
Do dièse mineur multiplié par mi majeur = mi bémol mineur = 81/64
Do dièse mineur multiplié par fa majeur = fa mineur = 27/20
Do dièse mineur multiplié par fa dièse majeur = sol bémol majeur = 45/32
Do dièse mineur multiplié par mi bémol = la bémol mineur = 81/50
Do dièse mineur multiplié par mi dièse mineur = mi dièse majeur = 225/128
Do dièse mineur multiplié par si majeur = si mineur = 9/5

Groupe d'intervalles de la série do dièse majeur (25 × 24)

Do dièse majeur multiplié par ré bémol mineur = ré majeur = 10/9
Do dièse majeur multiplié par mi bémol (Ar) = ré mineur = 9/8
Do dièse majeur multiplié par ré mineur = ré dièse majeur = 75/64
Do dièse majeur multiplié par mi bémol mineur = mi majeur = 5/4
Do dièse majeur multiplié par mi majeur = mi dièse mineur = 125/96
Do dièse majeur multiplié par fa majeur = fa dièse majeur = 25/18
Do dièse majeur multiplié par fa mineur = sol bémol majeur = 45/32
Do dièse majeur multiplié par sol bémol mineur = sol majeur = 3/2
Do dièse majeur multiplié par la bémol = la majeur = 5/3
Do dièse majeur multiplié par la majeur = la dièse majeur = 125/72

Remarquons que les relations arithmétiques absolues ci-dessus, spécifiques à la gamme naturelle, sont *valables dans tout le domaine des fréquences.* Il s'ensuit que l'échelle entière des gammes naturelles peut être représentée mathématiquement par une formule exponentielle:

$$F_n = F_0 \, \rho^n,$$

où F_n désigne une fréquence de la série, n un nombre entier, F_0 une fréquence arbitrairement choisie, et ρ un des intervalles do dièse mineur, do dièse majeur ou ré bémol mineur. De cette façon, en utilisant la gamme naturelle choisie, on obtient toutes les raies, respectivement les bandes, déterminées expérimentalement.

En nous servant de la formule approximative $\rho = \sqrt[12]{2}$ ou $\rho = \sqrt[53]{2}$, nous obtiendrons une constante universelle valable avec une grande approximation dans toute l'étendue de la gamme naturelle.

Notre idée fondamentale dans ces recherches est que chaque atome ou molécule, émettant ou absorbant de la lumière, se comporte comme un instrument de musique qui émet ou absorbe, par résonance classique, une gamme de fréquences dont les intervalles sont, dans leur immense majorité, *identiques aux intervalles de la gamme naturelle*. Et en effet, la nature environnante étant matérielle, il n'est que juste d'admettre que sa diversité extérieure cache des lois générales qui se traduisent par les équations et les relations correspondant aux divers processus physiques. Ainsi que l'a montré Lénine dans *Matérialisme et empiriocriticisme*, l'unité de la nature se manifeste par une *surprenante analogie* entre les équations différentielles concernant les divers domaines des phénomènes.

Dans *Atom Spektren*, Schrödinger admet que dans le cas du modèle de Bohr, les conditions de quantification des états énergétiques peuvent être comparées avec les relations établies pour les cordes sonores entre le son fondamental et les harmoniques respectives. D'autre part, Combarieu, professeur d'harmonie, remarque qu'il est possible d'établir des accords-lumière, en utilisant les mêmes rapports que les accords musicaux. Entre le rouge au bord inférieur du spectre lumineux, le jaune au voisinage de l'orange et le vert à proximité du bleu, on trouve, entre les vibrations, les mêmes rapports 8: 10: 12 que dans l'accord parfait do-mi-sol.

Nos recherches ont abouti à la conclusion que la formule précédente s'applique tout aussi bien aux raies, respectivement aux bandes spectrales, d'un spectre optique.

Dès 1928, Dan Rădulescu et ses collaborateurs [1] ont commencé à vérifier expérimentalement cette hypothèse. Dans le tableau 3, sont inscrites,

Tableau 3

Fréquences spectrales des séries de Lyman (Li), Fowler (F) et Pickering (P) et les divers intervalles « musicaux» (c'est-à-dire sans les facteurs premiers supérieurs à 5)

Ligne	Fréquence	Intervalle	Fréquence calculée	Raie trouvée	Diff. (cm^{-1})
F3	31 209,86 × 125/64	si dièse mineur	= 60 956,75 (L3)	60 956,67	+0,08
F6	36 574,05 × 5/3	la majeur	= 60 956,87 (L3)	60 956,67	+0,20
F9	43 347,02 × 45/32	sol bémol majeur	= 60 956,74 (L3)	60 956,67	+0,07
F12	45 717,56 × 4/3	fa majeur	= 60,956,60 (L3)	60 956,67	−0,16
F12	45 717,56 × 9/5	si mineur	= 82 291,61 (L4)	82 291,66	+0,54
L3	60 956,67 × 27/20	fa mineur	= 82 291,50 (L4)	82 291,66	−0,16
L4	21 334,80 × 4(27/25)	ré bémol mineur II	= 92 166,33 (L5)	92 166,75	−0,41
F5	31 209,86 × 2(25/16)	fa dièse majeur I	= 97 530,81 (L6)	97 530,52	+0,29
F6	36 574,05 × 2(4/3)	fa majeur I	= 97 530,92 (L6)	97 530,52	+0,12
F9	43 347,02 × 2(9/8)	ré mineur I	= 97 530,79 (L6)	97 530,52	+0,28
F12	45 717,56 × 2(16/15)	ré bémol mineur I	= 97 530,82 (L6)	97 530,52	+0,30
L3	60 956,67 × 8/5	la bémol (mineur)	= 97 530,67 (L6)	97 530,67	0,00
F5	31 209,86 × 25/18	fa dièse majeur	= 43 347,03 (F9)	43 347,13	−0,10
P6	15 239,25 × 2(6/5)	mi bémol mineur I	= 36 574,05 (F6)	36 574,05	0,00
P12	24 382,76 × 3/2	sol bémol mineur	= 36 574,14 (F6)	36 574,05	+0,09
P6	15 239,25 × 2(3/2)	sol bémol mineur I	= 45 717,68 (F12)	45 717,56	+0,12
P12	24 382,76 < 15/8	si majeur	= 45 717,68 (F12)	45 717,56	+0,12
P8	20 578,96 × 2(109)	do majeur I	= 45 717,55 (F12)	45 717,56	−0,01
L3	60 956,67 × 1/4	(II oct. inf.)	= 15 239,17 P6	15 239,25	−0,08
L4	82 291,66 × 1/4	(II oct. inf.)	= 20 576,92 P6	20 576,96	−0,04
L5	92 166,75 × 1/4	(II oct. inf.)	= 23 041,69 P10	20 041,73	−0,04
L6	97 530,52 × 1/4	(II oct. inf.)	= 24 382,65 P12	24 382,76	−0,11

pour l'hélium simplement ionisé, les fréquences spectrales des raies de Lyman (L), Fowler (F) et Pickering (P) en face des divers intervalles « musicaux ».

Les données ci-dessus indiquent l'existence et la prédominance des intervalles de l'échelle musicale naturelle dans l'émission atomique. On démontre que les « séries » constituent un ensemble unitaire où apparaissent les divers échelons d'une seule gamme, produits par un oscillateur unique.

L'hydrogène présente aussi l'analogie entre ses « séries spectrales » et les « séries acoustiques » dont, actuellement, la physique théorique ne tient pas encore compte. Nous présentons, dans le tableau 4, pour la première fois sous cette forme, l'analogie des séries de l'hydrogène.

Tableau 4

Série de Lyman

Raie	Fréquence exprimée en N	Intervalle par rapport à N
L 2	N × 3/4	fa majeur
L 3	N × 8/9	ré mineur
L 4	N × 15/16	ré bémol mineur
L 5	N × 24/25	do dièse majeur
L 6	N × 35/36	—
L 7	N × 48/49	—
L 8	N × 63/64	—
L 9	N × 80/81	do dièse mineur
	Série de Balmer	
B 3	N/4 × 5/9	si mineur
B 4	N/4 × 3/4	fa majeur
B 5	N/4 × 21/25	—
B 6	N/4 × 8/9	ré mineur
B 7	N/4 × 45/49	—
B 8	N/4 × 15/16	ré bémol mineur
B 9	N/4 × 77/81	—
B10	N/4 × 24/25	do dièse majeur
⋮	⋮	
B18	N/4 × 80/81	do dièse mineur

Par analogie avec les appareils et le phénomène acoustique correspondants, nous avons donné le nom de « résonateur » aux atomes et aux molécules capables d'absorber sélectivement les radiations, pour les remettre ensuite en liberté. Et c'est toujours l'auteur du présent article qui a donné le nom de « *résonateurs d'ensemble* » aux résonateurs moléculaires constitués par plusieurs électrons solidaires oscillant comme un tout.

Un exemple de « résonateur d'ensemble » non organique est fourni par le NO_2, dont le spectre a été étudié par l'auteur avec Aurel Cioară [2]. Le tableau 5 résume l'étude des intervalles entre les fréquences des bandes d'absorption du NO_2.

Tableau 5

Tableau des intervalles entre les fréquences des bandes d'absorption du bioxyde d'azote

N° de la bande	Fréquence	Intervalle	Calculé	N° de la bande	Diff. mm^{-1}
1	1739 mm^{-1}	mi dièse mineur	2265	35	−0,5
		fa mineur	2348	40	0
		sol bémol majeur	2445	43	0
2	1756,5	do dièse majeur	1830	7	0
		ré mineur	1976,1	16	−0,4
		mi dièse majeur	2287,1	36	+0,1
3	1766	ré mineur	1886,5	17	+1
		ré bémol	1907,5	10	0
4	1785,5	—	—	—	—
5	1798,5	—	—	—	—
6	1815	mi bémol mineur	2178	30	0
7	1830	do dièse majeur	1756,5	2	0
8	1850	ré mineur	2081	23	0
9	1861	ré majeur	2068	22	0
10	1867,5	ré bémol majeur	1970	15	0
		mi dièse mineur	2431,5	42	0
11	1888,5	—	—	—	
12	1908	ré bémol (Ar) (inverse)	1766,5	3	−0,5 mm
		ré bémol mineur	2035,2	20	−0,2
		ré mineur	2147	28	−0,5
		fa majeur	2544	48	0
		fa dièse majeur	2630	49	0
13	1916,5	—	—	—	—
14	1940	ré bémol Ar	2095	24	0,5
15	1970	ré bémol majeur (inverse)	1867	10	0
		do dièse majeur	2052,1	21	−0,5
		mi majeur	2463	44	0
		fa dièse mineur	2522	47	−0,5
16	1976,5	ré mineur (inverse)	1754,4	2	−0,1
		ré mineur	2223	33	0
		ré dièse majeur	2315	38	+1
17	1985,5	ré bémol mineur (inverse)	1860,5	9	0,5
		fa mineur	2680,5	50	−0,5
18	2000	—	—	—	
19	2029,5	ré bémol mineur	2165,5	29	0
20	2035,5	ré bémol mineur (inverse)	1908,2	12	0,2
		mi dièse mineur	2650	49	0
21	2052,5	do dièse majeur (inverse)	1970	15	0
		ré bémol majeur	2165	29	−0,5
		ré bémol mineur	2189,5	31	−1
		ré dièse majeur	2405,5	41	−1
22	2068	ré majeur (inverse)	1861	9	0
		do dièse majeur (inverse)	1985,6	17	0
23	2081	ré mineur (inverse)	1861	9	0
24	2095	ré bémol Ar (inverse)	1850	8	0
25	2116,5	—	—	—	
26	2123	ré bémol mineur	2265	35	0
27	2132,5	ré bémol Ar	2303,1	37	0
		fa majeur	2843,5	52	0

Les résonateurs organiques permettent de connaître aussi la variation de leur structure. Le tableau 6 comprend les valeurs correspondant aux intervalles du spectre du fluorène, mesurées par Menczell et calculées par l'auteur [3].

Tableau 6

Les intervalles du spectre du fluorène mesurés par Menczell et calculés par Dan Rădulescu

N^0	Fréquence	Calculée	Intervalle	Diff.
1	803.10^{12}	$856 \times 15/16 = 803$	ré bémol mineur (inv.)	0,5
2	815.10^{12}	$869 \times 15/16 = 815$	ré bémol mineur (inv.)	0
		$1100 \times 20/27 = 815$	sol bémol mineur	0
		$1132 \times 18/25 = 815$	fa dièse majeur (inv.)	0,04
3	845.10^{12}	$856 \times 80/81 = 845$	do dièse mineur (inv.)	0
		$1100 \times 96/125 = 845$	mi dièse mineur (inv.)	0,2
4	856.10^{12}	$803 \times 16/15 = 856$	ré bémol mineur	0
		$845 \times 81/80 = 856$	do dièse mineur	0
		$951 \times 9/10 = 856$	ré majeur (inv.)	0
5	869.10^{12}	$815 \times 16/15 = 869$	ré bémol mineur	0
		$1100 \times 54/81 = 869$	mi mineur (inv.)	0
		$1132 \times 96/125 = 869$	mi dièse mineur (inv.)	0

Les données ci-dessus font ressortir une concordance bien plus satisfaisante. On voit que l'émission et l'absorption de la lumière par les atomes et les molécules ont lieu exactement comme dans un corps sonore, où les rapports des fréquences formant l'échelle naturelle prédominent. De même que dans l'acoustique où l'émission d'un résonateur est une fonction du mode d'excitation, l'émission d'un résonateur optique, d'un noyau benzénique par exemple, fournira un spectre différent pour chaque excitation particulière.

Une substitution constitue une variation électromécanique du résonateur nucléaire, au même titre que l'attouchement de la corde d'un violon constitue une variation d'état de l'instrument de musique. Nous devrons donc obtenir, dans ce cas-là aussi, un spectre dont les fréquences présentent les intervalles de la gamme naturelle, calculables au moyen des intervalles du résonateur avant la substitution: il s'agit de divers *timbres* d'un même instrument.

Comme premier exemple de résonateur moléculaire, nous mentionnerons le benzène à l'état de vapeur diluée, dont les molécules forment des résonateurs pratiquement non dérangés dans le laps de temps entre deux chocs successifs.

On sait que les spectres du benzène revêtent au moins 3 aspects bien différents, selon le mode d'excitation, à savoir un spectre d'absorption et deux d'émission, dont l'un est un spectre de fluorescence et l'autre le spectre de Tesla.

Selon notre théorie, les 3 spectres doivent constituer un spectre unitaire, dont les fréquences doivent présenter les intervalles de la gamme naturelle.

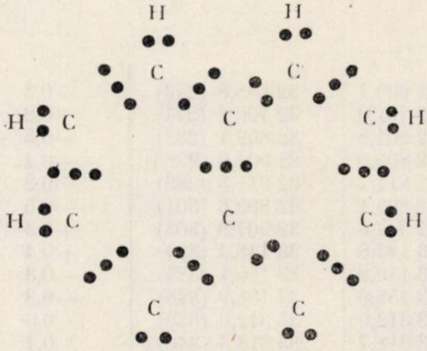
Dans le tableau 7, on trouve quelques exemples concernant les spectres d'absorption, les spectres de fluorescence et les spectres de Tesla, dus à la vapeur du benzène, déterminés par Almasy et Shapiro [4].

Tableau 7

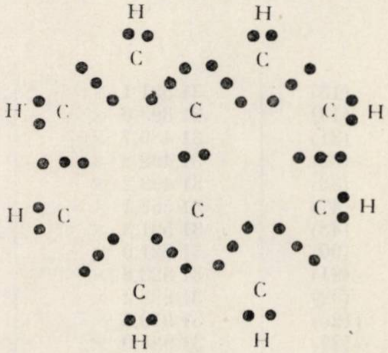
Fragment des spectres d'absorption, de fluorescence et de Tesla de la vapeur de benzène, mesurés à 1/35 000 cm^{-1} pris par Almasy et Shapiro

N°	Spectre	Fréquence	Intervalle	Fréquence calculée	N°	trouvée	Diff. cm^{-1}
25	F 33	878 ×	81/80	=34 301	34 T	34 301	0
26	FT 34	038 ×	81/80	=34 464	40 FT	34 464	0
27	F 34	068 ×	81/80	=34 494	41 F	34 492	+1
46	F 34	811 ×	81/80	=35 246	59 F	35 245	+1
49	F 34	913 ×	81/80	=35 349	64 FT	35 349	0
51	F 35	000 ×	81/80	=35 437	68 F	35 436	+1
73	A 35	552 ×	81/80	=35 996	81 T	35 996	0
86	AF 36	078 ×	81/80	=36 529	104 AF	36 529	0
90	AT 36	177 ×	81/80	=36 629	107 A	36 628	+1
92	F 36	234 ×	81/80	=36 687	111 F	36 688	−1
97	AF 36	380 ×	81/80	=36 835	116 T	36 835	0
105	AF 36	538 ×	81/80	=36 995	123 T	36 995	0
112	A 36	702 ×	81/80	=37 161	133 T	36 161	0
114	FT 36	773 ×	81/80	=37 233	137 T	37 233	0
116	A 36	833 ×	81/80	=37 293	139 A	37 292	+1
123	A 36	993 ×	81/80	=37 455	150 T	37 455	0
124	A 37	002 ×	81/80	=37 465	151 T	37 465	0
130	A/T 37	079 ×	81/80	=37 542	157 AT	37 542	0
127	AF 37	052 ×	81/80	=37 515	155 A	37 516	−1
132	A 37	153 ×	81/80	=37 116	158 AFT	37 617	−1
133	A 37	163 ×	81/80	=37 628	159 A	37 628	0
145	F 37	375 ×	81/80	=37 842	170 T	37 843	−1
151	AF 37	461 ×	81/80	=37 929	173 A	37 930	−1
157	AT 37	542 ×	81/80	=38 011	173 A	38 011	0
158	AFT 37	617 ×	81/80	=38 088	180 A	38 088	0

La structure chimique du naphtalène est constituée, dans la grande majorité des cas, par un mélange de deux composants I et II, dont le composant I prédomine, de beaucoup, au point de vue quantitatif.



I



II

On voit que I est un noyau benzénique substitué. Il s'ensuit que la plupart des bandes d'absorption du naphtalène doivent être dues au résonateur benzénique et présenter, donc, les intervalles de la gamme naturelle. Dans les tableaux 8 et 9, on trouve quelques intervalles entre les fréquences AFT du spectre de la vapeur du benzène, et les fréquences A de la vapeur de naphtalène. Les fréquences AFT sont calculées au moyen du spectre A du naphtalène.

Tableau 8

Quelques séquences du spectre d'absorption de la vapeur de naphtalène, étudié par H. G. de László au laboratoire de V. Henri. (Zeitschrift für phys. Chem., t. 118, p. 387–407). Les fréquences et les intervalles sont calculés par Dan Rădulescu et F. Bărbulescu, en continuation inédite du travail déjà mentionné.

L'exemple contient quelques séquences en do dièse mineur (*a*) et en do dièse majeur (*b*)

N° de la bande	Fréquence en cm^{-1}	Intervalle Prod.	Fréq. trouvée	Diff.
		(a)		
(37)	31 516,4 ×	81/80=31 715,3	31 715,4 (102)	—0,1
(38)	31 525,9 ×	81/80=31 910,4	31 910,6 (103)	—0,2
(39)	31 528,3 ×	81/80=31 922,6	31 922,7 (105)	—0,1
(40)	31 524,1 ×	81/80=31 928,3	31 928,4 (108)	—0,1
(42)	31 540,0 ×	81/80=31 934,6	31 934,8 (110)	—0,2
(43)	31 542,8 ×	81/80=31 937,1	31 936,7 (111)	+0,4
(48)	31 591,3 ×	81/80=31 986,2	31 985,9 (127)	+0,3
(49)	31 597,1 ×	81/80=31 991,8	31 991,8 (130)	0,0
(68)	31 695,6 ×	81/80=32 091,8	32 092,0 (155)	—0,2
(69)	31 697,9 ×	81/80=32 094,3	32 094,1 (166)	+0,2
(89)	31 816,3 ×	81/80=32 214,0	32 214,1 (172)	—0,1
(90)	31 821,9 ×	81/80=32 219,7	32 219,5 (173)	+0,2
⋮				
(169)	32 193,3 ×	81/80=32 595,7	32 595,7 (251)	0,0
(170)	32 202,6 ×	81/80=32 605,1	32 605,0 (253)	+0,1
		(b)		
(13)	31 391,1 ×	25/24=32 699,1	32 698,8 (273)	+0,3
(14)	31 393,0 ×	25/24=32 701,0	32 700,8 (274)	+0,2
(31)	31 489,7 ×	25/24=32 801,8	32 802,1 (288)	—0,3
(32)	31 492,8 ×	25/24=32 805,0	32 804,6 (288b)	+0,4
(33)	31 499,2 ×	25/24=32 811,7	32 811,5 (289)	+0,2
(47)	31 583,1 ×	25/24=32 899,1	32 899,6 (301)	—0,5
(48)	31 591,3 ×	25/24=32 907,6	32 907,3 (303)	+0,3
(90)	31 821,9 ×	25/24=33 147,8	33 148,4 (324)	+0,4
(91)	31 823,8 ×	25/24=33 149,8	33 150,1 (325)	—0,3
(92)	31 832,2 ×	25/24=33 158,6	33 158,9 (328)	—0,3
(126)	31 979,5 ×	25/24=33 312,0	33 312,0 (339)	0,0
(127)	31 985,9 ×	25/24=33 318,7	33 318,3 (340)	+0,4
(129)	31 990,2 ×	25/24=33 323,1	33 322,6 (341)	+0,5
(131)	31 994,1 ×	25/24=33 327,2	33 327,5 (342)	—0,3

Tableau 9

Intervalles entre les fréquences AFT du spectre de la vapeur de benzène et les fréquences A de la vapeur de naphtalène. Les fréquences AFT sont calculées au moyen du spectre A du naphtalène. Fragment: Intervalle ré mineur = 9/10

N° de la bande	Fréquence du napht.	Produit calculé	N° du benz.	Fréq. du benz.	Diff. cm^{-1}
1	31 328,8	35 245	59 F	35 245	0
3	31 334,8	35 252	60 F	35 254	−2
6	31 351,1	35 270	61 FT	35 369	+1
9	31 370,7	35 292	62 F	35 292	0
15	31 398,0	35 323	63 FT	35 323	0
18	31 420,9	35 348	64 FT	35 349	−1
24	31 460,7	35 393	65 AFT	35 393	0
26	31 470,2	35 404	66 F	35 404	0
28	31 480,1	35 415	67 AT	35 417	−2
33	31 499,2	35 437	68 T	35 437	0
36	31 510,2	35 449	69 T	35 450	−1
43	31 542,8	35 486	70 AFT	35 486	0
50	31 599,7	35 550	73 AF	35 551	−1
57	31 633,8	35 585	74 F	35 487	−2
87	31 780,5	35 753	76 AF	35 753	0
105	31 922,7	35 913	79 AF	35 913	0
125	31 973,7	35 970	80 A	35 972	−2
134	32 010,9	36 012	82 A	36 011	+1
135	32 007,2	36 008	82 F	36 008	0
137	32 018,1	36 020	83 T	36 020	0
143	32 037,1	36 042	84 A	36 044	−2
148	32 070,2	36 079	86 AF	36 078	+1
152	32 083,8	36 094	87 A	36 096	−2
162	32 141,2	36 159	89 A	36 159	0
171	32 207,8	36 234	92 A	36 234	0
184	32 281,9	36 317	95 FT	36 917	0
189	32 300,6	36 338	96 AFT	36 337	+1
198	32 337	36 380	97 AF	36 380	0
199	32 345,1	36 388	98 FT	36 388	0
203	32 368,2	36 414	99 FT	36 415	+1
208	32 387,8	36 436	100 T	36 436	0
220	32 423,9	36 477	101 AFT	36 478	−1
223	32 443,5	36 499	102 AFT	36 497	+2
226	32 455,4	36 512	103 AF	36 511	+1
248	32 585,7	36 659	109 AF	36 660	−1
251	32 595,7	36 670	110 AF	36 672	+2
257	32 625,4	36 704	112 A	36 702	+2
267	32 668,3	36 752	113 A	36 751	+1
270	32 687,1	36 773	114 A	36 773	0
284	32 734,1	36 826	115 A	36 826	0
286	32 739,0	36 831	116 A	36 833	−2
288	32 804,6	36 905	121 A	36 907	−2
303	32 907,3	37 021	125 A	37 019	+2
306	32 927,3	37 043	126 T	37 043	0
309	32 935,5	37 052	127 AF	37 052	0
310	32 947,8	37 066	129 AF	37 068	−2
322	33 088,9	37 225	136 T	37 224	+1
325	33 150,1	37 294	139 A	37 292	+2
329	33 160,9	37 306	140 AT	37 306	0
331	33 184,2	37 332	142 AF	37 331	+1
339	33 312,0	37 476	152 AF	37 474	+2

Tableau 9 (suite)

N° de la bande	Fréquence du napht.	Produit calculé	N° du benz.	Fréq. du benz.	Diff. cm^{-1}
340	33 318,3	37 483	153 AF	37 485	−2
342	33 327,5	37 493	154 A	37 491	+2
344	33 349,7	37 518	155 A	37 518	0
346	33 356,0	37 525	156 A	37 525	0
348	33 369,6	37 541	157 A	37 542	−1
361	33 438,3	37 618	158 AF	37 617	+1

Il y a bien longtemps que la chimie structurale était arrivée à la conclusion que la structure de la quinone n'est pas cétonique, mais benzénique substituée. Nos recherches mettent en évidence le fait que le spectre de la vapeur de quinone est, indiscutablement, le même que celui d'un résonateur benzénique substitué, ainsi que le montre le tableau 10.

Tableau 10

Fréquences du spectre du benzoquinone, déterminées par L. Light — recalculées par Dan Rădulescu et Fl. Bărbulescu à l'aide des fréquences du spectre benzénique AFT

N° de la bande	Fréq. × intervalle = = fréq. calculée	N° du benz. quin.	Fréq. trouvée	Diff. cm^{-1}
Ire section : fa dièse majeur = 18/25				
93 a	23 413,7 × 18/25 = 32 519	9 T	32 519	0
101	24 034 × 18/25 = 33 381	19 T	33 381	0
IIe section : sol bémol mineur = 36/25				
98	23 752,7 × 36/25 = 34 204	31 T	34 204	0
99	23 959,5 × 36/25 = 34 497	41 T	34 496	+1
IIIe section : sol majeur = 3/2				
3	22 712,1 × 3/2 = 34 068	27 F	34 068	0
100	23 997,7 × 3/2 = 35 997	81 T	35 996	+1
IVe section : do dièse majeur = 25/16				
22	20 904,6 × 25/16 = 32 663	11 T	32 664	−1
87	23 052,1 × 25/16 = 36 019	83 A	36 019	0
97	23 717,4 × 25/16 = 37 058	128 AT	34 058	0
V^{e} section : la bémol = 8/5				
3	20 250,2 × 8/5 = 32 400	5 T	32 399	+1
0	21 321,2 × 8/5 = 34 115	29 T	34 115	0
42	21 394,0 × 8/5 = 34 230	32 FT	34 230	0
78 a	22 346,4 × 8/5 = 35 754	76 F	35 754	0
79	22 484,3 × 8/5 = 35 975	80 F	35 975	0
87 b	23 020,6 × 8/5 = 36 833	116 A	36 833	0
88	23 157,7 × 8/5 = 37 052	127 AF	37 052	0
91	23 270,6 × 8/5 = 37 233	137 T	37 233	0
93	23 377,9 × 8/5 = 37 405	148 A	37 405	0
93 a	23 413,7 × 8/5 = 37 462	151 AF	37 461	+1

Tableau 10 (suite)

N° de la bande	Fréq. × intervallee = = fréq. calculée	N° du benz. quin.	Fréq. trouvée	Diff. cm^{-1}
VIe section : la bémol mineur = 81/50				
2	20 215,1 × 81/50 = 32 748	12 T	32 748	0
11	20 520,1 × 81/50 = 33 240	16 F	33 242	0
28	20 841,4 × 81/50 = 33 763	24 T	33 763	0
31	21 059,4 × 81/50 = 34 116	29 T	34 115	+1
60	22 528,7 × 81/50 = 36 496	103 F	36 496	0
61 a	22 629,6 × 81/50 = 36 660	109 AF	36 660	0
84	22 740,9 × 81/50 = 36 840	117 AF	36 841	−1
87	22 921,2 × 81/50 = 37 132	132 A	37 133	−1
87 b	23 020,3 × 81/50 = 37 293	139 A	37 292	+1
87 c	23 852,1 × 81/50 = 37 344	143 A	37 344	0
88	23 157,7 × 81/50 = 37 515	155 A	37 516	−1
92	23 313,6 × 81/50 = 37 768	166 A	37 769	−1
93 a	23 413,7 × 81/50 = 37 930	173 Q	37 930	0
VIIe section : la majeur = 5/3				
28	21 013,2 × 5/3 = 35 022	52 T	35 023	−1
29	21 024,8 × 5/3 = 35 041	53 T	35 041	0
40	21 321,2 × 5/3 = 35 535	72 T	35 535	0
43	21 419,9 × 5/3 = 35 700	75 T	35 701	−1
45	21 504,5 × 5/3 = 35 841	77 T	35 840	+1
61	21 923,0 × 5/3 = 36 538	106 A	36 538	0
79	22 484,3 × 5/3 = 37 474	152 AF	37 474	0
81	22 571,3 × 5/3 = 37 619	158 T	37 618	+1
VIIIe section : la mineur = 27/16				
1 a	21 179,8 × 27/16 = 34 038	26 FT	34 038	0
21	20 875,0 × 27/16 = 35 227	58 FT	35 227	0
28	21 013 2 × 27/16 = 35 460	69 FT	35 459	+1
30	21 042,9 × 27/16 = 35 510	71 AFT	35 510	0
38	21 237,8 × 27/16 = 35 839	77 T	35 839	0
48	21 577,5 × 27/16 = 36 412	99 A	36 412	0
58	21 879,7 × 27/16 = 36 922	121 T	36 121	+1
61	21 923,0 × 27/16 = 36 995	123 T	36 995	0
62	21 938,0 × 27/16 = 37 020	125 A	36 019	+1
78	22 214,0 × 27/16 = 37 486	153 F	37 485	+1
78 b	22 381,4 × 27/16 = 37 769	166 A	37 769	0
81	22 571,3 × 27/16 = 38 089	180 A	37 088	+1
IXe section : la dièse mineur = 125/72				
28	21 013,2 × 125/72 = 36 481	101 A	36 480	+1
30	21 042,5 × 125/72 = 36 533	104 T	36 532	+1
40	21 321,2 × 125/72 = 37 016	125 F	37 017	−1
41	21 356,9 × 125/72 = 37 078	130 AT	37 078	0
48	21 577,5 × 125/72 = 37 461	151 AF	37 461	0
50	21 609,3 × 125/72 = 37 516	155 A	37 516	0
52	21 677,0 × 125/72 = 37 634	160 A	37 633	+1
54	21 754,9 × 125/72 = 37 769	166 A	37 769	0
55	21 785,2 × 125/72 = 37 822	169 A	37 822	0
59	21 834,3 × 125/72 = 38 011	178 A	38 011	0
62	21 938,0 × 125/72 = 38 087	180 F	38 087	0

Tableau 10 (suite)

Nº de la bande	Fréq. × intervalle = = fréq. calculée	Nº du benz. quin.	Fréq. trouvée	Diff. cm^{-1}
	X^e section : la dièse majeur = 225/128			
31	21 059,4 × 225/128 = 37 018	125 AF	37 018	0
36	21 189,8 × 225/128 = 37 248	138 A	37 248	0
38	21 237,8 × 225/128 = 37 332	142 AF	37 331	+1
41	21 356,9 × 225/128 = 37 541	157 AT	37 542	−1
48	21 577,5 × 225/128 = 37 929	173 A	37 930	−1
	XIe section : si majeur = 16/9			
8	20 429,4 × 16/9 = 36 319	95 A	36 319	0
11	20 520,1 × 16/9 = 36 480	101 A	36 480	0
12	21 537,0 × 16/9 = 36 510	103 AF	36 511	−1
13	20 762,7 × 16/9 = 36 911	121 F	36 912	−1
20	20 841,4 × 16/9 = 37 051	127 AF	37 052	−1
21 a	20 904,6 × 16/9 = 37 164	133 A	37 163	+1
26	20 904,6 × 16/9 = 37 293	139 A	37 292	+1
27	21 006,0 × 16/9 = 37 344	143 A	37 344	0
35	21 160,3 × 16/9 = 37 618	158 T	37 618	0
	XIIe section : si mineur = 9/5			
2	20 215,1 × 9/5 = 36 386	98 FT	36 388	−1
9	20 429,2 × 9/5 = 36 773	114 FT	36 773	0
20	20 841,4 × 9/5 = 37 515	157 A	37 516	−1
22	20 904,6 × 9/5 = 37 628	159 A	37 628	0
35	21 160,3 × 9/5 = 38 088	180 A	38 088	0

C. Drăgulescu [1], ayant repris l'étude de certains spectres de l'anthracène et de quelques autres substances fluorescentes, a prouvé que la formule de Dan Rădulescu est valable aussi dans ces cas.

Manuscrit reçu à la rédaction le 15 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. Dan Rădulescu, Bul. Soc. Chim. Rom., **19,** 3 (1937).
   — Bul. Soc. şt. Cluj, **9,** 182 (1938).
   Dan Rădulescu, Coriolan Drăgulescu, Phys. Z., **36,** 66 (1935).
   Dan Rădulescu, Bul. soc. şt. Cluj, **4,** 333 (1928).
   Dan Rădulescu, Florica Bărbulescu, Bul. Soc. Chim. Rom., **18,** 193 (1936); Bul. Soc. Chim., **4,** 292 (1928).
2. Dan Rădulescu, Aurel Cioară, Bul. Soc. Chim. Rom., **19,** 21–24 (1937).
   Aurel Cioară, Thèse, Cluj, 1937.
3. Dan Rădulescu, Bul. Soc. şt. Cluj, **9,** 186 (1938).
4. Almasy, Shapiro, Z. Phys. Chem., **25,** 394 (1934).
5. L. Light, Z. Phys. Chem., **122,** 442 (1926).

DIE TRENNUNGSKOMPONENTE IN DER SYNTHESE ORGANISCHER FARBSTOFFE

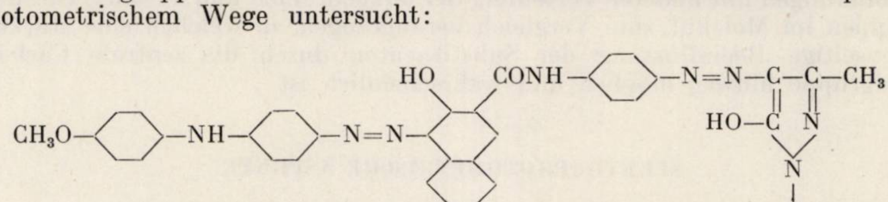
XVIII. ÜBER ABSORPTIONSSPEKTREN VON EINFACHEN VERBINDUNGEN MIT EINER ZENTRALEN CARBONAMIDGRUPPE

VON

J. REICHEL und W. SCHMIDT

An Hand von vergleichenden spektrophotometrischen Bestimmungen an neuen und an bekannten Modellsubstanzen, sowie unter Berücksichtigung von früheren Untersuchungen wird das Verhalten einer zentralen Carbonamidgruppe in unsymmetrischen Verbindungen weitgehend geklärt.

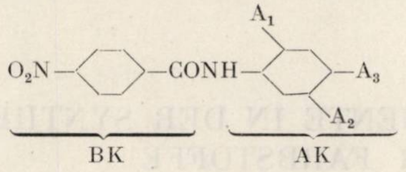
In einer früheren Arbeit [1] wurde die Trennungswirkung der zentralen Carbonamidgruppe in Azotol-Farbstoffen auf färberischem und spektrophotometrischem Wege untersucht:



Aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der Farbstoffe in Dioxan wurde auf den betont additiven Charakter der Absorption geschlossen, wobei jedoch die gegenseitige Beeinflussung der Randkomponenten nicht ganz ausgeschaltet wird, wie es aus Verschiebungen der Maxima und Erhöhung der Absorptionsintensität ersichtlich ist. Dies könnte zum Teil durch eine Verschiebung des Tautomeriegleichgewichtes der Carbonamidgruppe erklärt werden [2]:

$$-CONH- \rightleftarrows -C(OH)=N-$$

Anderseits untersuchten W. A. Ismailsky und Mitarbeiter in einer Reihe von Arbeiten über „contrapolarisierte Systeme“ [3], [4], [5], die Absorptionsspektren einer großen Anzahl *p*-nitrobenzoylierter aromatischer Amine, mit elektronenabgebenden Gruppen im Aminrest:



A_1, A_2, A_3 = H oder elektronenabgebende Gruppen

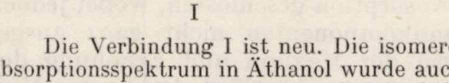
Die Absorptionsspektren der Lösungen dieser Verbindungen sind nach W. A. Ismailsky gekennzeichnet durch „gegenseitige Beeinflussung contrapolarisierter nitroënoider (BK) und auxoënoider Systeme, die in erster Reihe exomolekular, d.h. analog der contrapolarisierten Wirkung in manchen Molekülverbindungen, z.B. aus Nitroverbindungen und Aminen, erfolgt“ teilweise aber auch „endomolekular durch die Doppelbindung der Iminolgruppe — C (OH) = N — “, denn die Methylierung der Carbonamidgruppe ruft eine starke hypsochrome Verschiebung hervor.

Einige Ergebnisse dieser Arbeiten sind auch für die Beurteilung der Trennungswirkung der zentralen Carbonamidgruppe in Farbstoffmolekülen wertvoll, weil sie vor allem einen Vergleich von spektrophotometrischen Aspekten vermitteln, gewonnen einerseits an einfachen Modellen, anderseits an Verbindungen mit relativ komplizierter Struktur. Die prinzipielle Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse in beiden Arbeiten ist bemerkenswert.

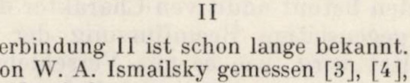
Die erwähnten Arbeiten genügen jedoch keineswegs, um endgültige und verallgemeinernde Schlüsse über die trennende Wirkung der zentralen Carbonamidgruppe zu ziehen. Daher wurden die Absorptionsspektren einfacher Verbindungen mit anderer Verteilung der auxochromen und antiauxochromen Gruppen im Molekül zum Vergleich herangezogen, in welchen eine stärkere gegenseitige Beeinflussung der Substituenten durch die zentrale Carbonamidgruppe hinweg möglich und wahrscheinlich ist.

SPEKTROPHOTOMETRISCHE ASPEKTE

In Bild 1 werden die Absorptionsspektren der unsymmetrischen Verbindungen I und II in Äthanol dargestellt.



I



II

Die Verbindung I ist neu. Die isomere Verbindung II ist schon lange bekannt. Das Absorptionsspektrum in Äthanol wurde auch von W. A. Ismailsky gemessen [3], [4], [5]; die experimentellen Ergebnisse sind praktisch identisch.

Die Spektren der beiden Verbindungen weichen sowohl nach Form als auch nach Lage und Intensität der Maxima, stark voneinander ab.

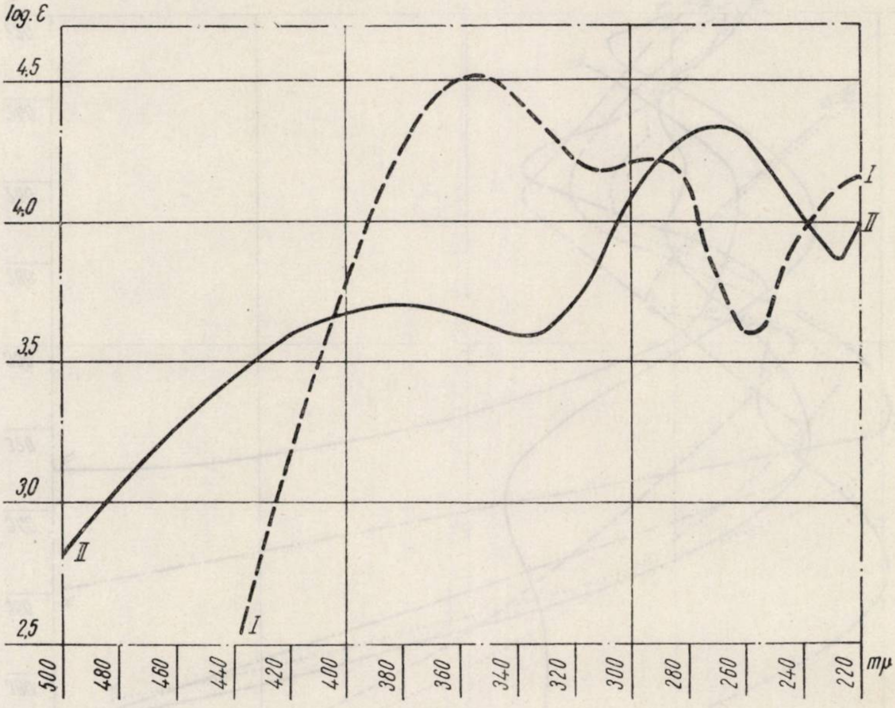
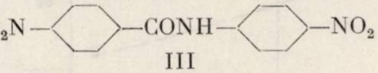
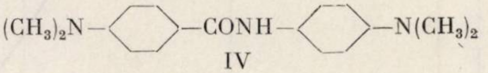


Bild 1

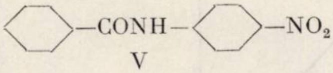
Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen. Daher wurden die Absorptionsspektren weiterer 4,4′-disubstituierter symmetrischer (III, IV) und 4-monosubstituierter Verbindungen (V, VI) bestimmt:


O₂N
CONH
NO₂

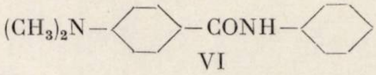
III


(CH₃)₂N
CONH
N(CH₃)₂

IV

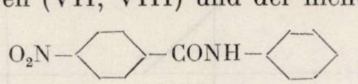


V

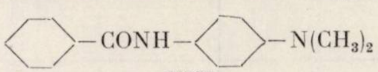


VI

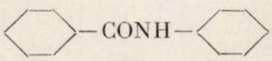
In Bild 2 werden die Spektren aller dieser Verbindungen dargestellt (I—VI), neben den bekannten Spektren [3], [4] der monosubstituierten Isomeren (VII, VIII) und der nichtsubstituierten Grundsubstanz (IX).



VII



VIII



IX

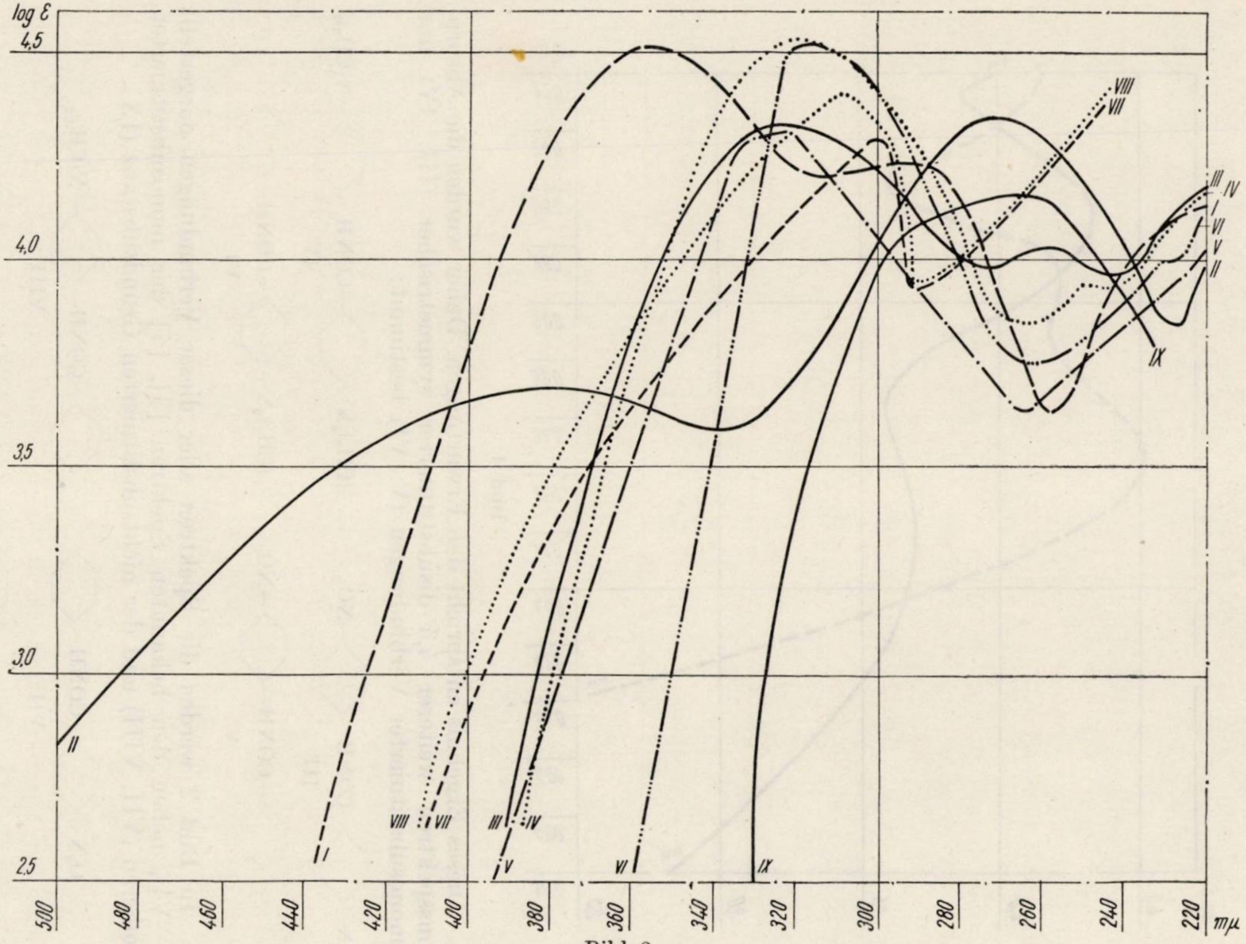

log ε
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
500
480
460
440
420
400
380
360
340
320
300
280
260
240
220
mμ
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX

Bild 2

BESPRECHUNG DER ABSORPTIONSSPEKTREN

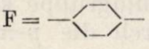
Der Vergleich der Absorptionskurven (Bild 1) und der charakteristischen Absorptionswerte (Tabelle 1) ergibt wertvolle Erkenntnisse.

Die Absorptionskurven können in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden.

Die unsymmetrische Substanz II, eine typische ,,contrapolarisierte" Verbindung im Sinne von Ismailsky [3], [4], weist ein intensives Maximum bei 270 mμ (4,35) und eine weitere breite Bande von verhältnismäßig geringer Intensität bei längeren Wellenlängen auf, die sich bis gegen 500 mμ hinzieht und den größten Wert ($\log \varepsilon = 3{,}69$) bei 378 mμ erreicht. Die unsubstituierte Grundsubstanz des untersuchten Systems, das Benzanilid (IX), absorbiert intensiv bei derselben Wellenlänge, doch wird die Grenze der Absorption schon bei 330 mμ erreicht. Demnach äußert sich die Wirkung der Substituenten auf die Absorption der unsymmetrischen Verbindung II durch das Auftreten einer breiten Bande von verhältnismäßig geringer Intensität bei längeren Wellenlängen.

Tabelle 1

Verbindung und Kurve Nr.	Formel	Absorptionsmaxima mμ und log ε
I	$(CH_3)_2N - F - CONH - F - NO_2$	354 (4,52) 293 (4,23)
II	$O_2N - F - CONH - F - N(CH_3)_2$	270 (4,35) 378 (3,69)
III	$O_2N - F - CONH - F - NO_2$	320 (4,33) 257 (4,04)
IV	$(CH_3)_2N - F - CONH - F - N(CH_3)_2$	320 (4,53) 250 (3,94)
V	$F - CONH - F - NO_2$	322 (4,31)
VI	$(CH_3)_2N - F - CONH - F$	317 (4,53)
VII	$O_2N - F - CONH - F$	303 (4,3)
VIII	$F - CONH - F - N(CH_3)_2$	310 (4,45)
IX	$F - CONH - F$	270 (4,15)



Demgegenüber absorbiert unsere unsymmetrische Verbindung (I) besonders intensiv bei 354 mμ (4,52). Die Absorptionskurve nimmt einen anders gearteten steilen Verlauf und ist bei 440 mμ schon weitgehend abgeklungen. Dazu kommt noch eine kurze aber intensive Schulter bei 293 mμ (4,23). In dieser Verbindung mit anderer Verteilung der Randsubstituenten im Molekül, deutet die starke bathochrome Verschiebung der Absorption, nach dem klassischen Modell auf eine wesentliche gegenseitige Beeinflussung der auxochromen und antiauxochromen Gruppen durch ein konjugiertes polyenisches System mit geradzahliger Atomanzahl hin. Demnach kann angenommen werden, daß das Tautomeriegleichgewicht der Carbonamidgruppe in dieser Verbindung stark gegen die ,,Iminolform", d.h. die Lactimform verschoben ist.

Zwischen diese beiden Typen lassen sich die Absorptionskurven der übrigen Substanzen einordnen. Die Spektren der ,,semicontrapolarisierten"

Verbindungen Ismailskys (VII, VIII) sind einander sehr ähnlich und haben intensive Maxima bei 310 mμ. Demgegenüber sind die Spektren der monosubstituierten (V, VI) und ,,symmetrischen" disubstituierten Substanzen (III, IV) durch intensive Maxima bei 320 mμ gekennzeichnet. Man kann annehmen, daß in allen diesen letztgenannten Verbindungen die Stellung der Substituenten mehr oder weniger die Lactimform der Mittelkomponente begünstigt.

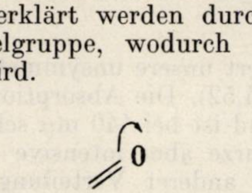
SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus den Ergebnissen der hier beschriebenen Arbeiten und auch unter Berücksichtigung früher veröffentlichter Angaben [1], [3], [4], [5], lassen sich einige allgemeine Schlüsse über die Trennwirkung einer zentralen Carbonamidgruppe als Trennungskomponente in der Synthese unsymmetrischer organischer Farbstoffe ziehen:

— Die chemische Natur, die Zahl und die Stellung der Substituenten beeinflussen das Tautomeriegleichgewicht der zentralen Carbonamidgruppe. Auxochrome Gruppen auf der Seite des Carbonyls, und antiauxochrome Gruppen auf der Seite des Amins (Verbindungen des Typs I) begünstigen die Lactimform, umgekehrt stabilisieren auxochrome Gruppen auf der Seite des Amins und antiauxochrome Gruppen auf der Seite des Carbonyls (Verbindungen des Typs II) die Lactamform des Gleichgewichtes.

— Die Trennwirkung der zentralen Carbonamidgruppe als Trennungskomponente in der Synthese unsymmetrischer organischer Farbstoffe hängt von der Lage des Tautomeriegleichgewichtes dieser Gruppe ab. Mit der Verschiebung des Gleichgewichtes gegen die Lactimform wächst der Konjugationsgrad des Systems und die Trennwirkung der zentralen Carbonamidgruppe verliert an Bedeutung.

— Es soll aber nicht übersehen werden, daß spektrophotometrische Befunde nicht als eindeutiger Beweis für solche Tautomerie-Fälle angesehen werden. Das Verhalten der zentralen Carbonamidgruppe könnte, wenigstens zum Teil, auch einfacher erklärt werden durch die *p*-π-Konjugation der Komponenten dieser Mittelgruppe, wodurch auch die Konjugation der ganzen Kette begünstigt wird.



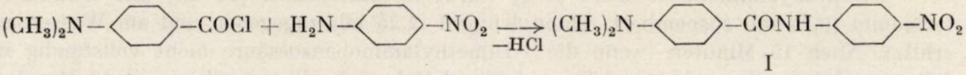
Wie aus den spektrophotometrischen Daten hervorgeht, beeinflussen die Randsubstituenten allerdings auch in diesem Falle den Grad der Konjugation wesentlich.

— Im Falle größerer Moleküle mit verschiedenen entgegengesetzten Einflüssen, können sowohl eine trennende Wirkung (Additivität der Spektren), als auch eine gegenseitige Beeinflussung der Substituenten (Änderung der Lage und der Intensität der Absorptionsmaxima) nachgewiesen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthese des N-(4′-Dimethylaminobenzoyl)-4-Nitranilins (I)

Die Verbindung wurde durch Kondensation von 4-Dimethylaminobenzoylchlorid mit 4-Nitranilin in Pyridin hergestellt und durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt:



I

Das 4-Dimethylaminobenzoylchlorid wurde nach neueren Angaben [6] durch Einwirkung von Thionylchlorid (9,6 g) auf 4-Dimethylaminobenzoesäure (6,6 g) in Tetrachlorkohlenstoff (45 ml) unter Wasserabschluß dargestellt. Die Reaktion verläuft am Rückfluß auf dem Wasserbad unter Chlorwasserstoffabgabe in 4 Stunden. Danach wurde das Lösungsmittel und der Thionylchloridüberschuß bei vermindertem Druck abdestilliert (40—50°, 100—200 mm Hg) und der Rückstand sofort weiterverwendet. Eine Lösung von 4-Nitranilin (5 g) in Pyridin (40 ml) wurde langsam über den eisgekühlten Säurechloridrückstand geschüttet, die orangerote Lösung zum Sieden erhitzt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Am nächsten Tag wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und bei 55° getrocknet (1,5 g, Fp. 262—265°). Aus dem Pyridinfiltrat konnten durch Verdünnen mit Wasser (135 ml), Filtrieren des Niederschlags und Entfernung des überschüssigen 4-Nitranilins durch Extraktion mit siedendem Wasser (2×150 ml) weitere Mengen (0,5 g) der Substanz gewonnen werden. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Aceton wurde die Verbindung rein erhalten.

Die Verbindung (I) ist neu, bildet gelbe nadelförmige Kristalle und schmilzt bei 265—266,5° (unter Zersetzung). Die Zusammensetzung und die Struktur der Verbindung wurden durch Elementaranalyse und hydrolytische Spaltung sichergestellt.

$C_{15}H_{15}N_3O_3$, ber: C=63,13% gef: C=63,94%
H= 5,3% H= 4,81, 4,91%

Die hydrolytische Spaltung der Substanz (0,7 g) erfolgte in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung (0,4 g in 8 ml) durch dreistündiges Kochen auf dem Wasserbad. Dabei destillierte ein großer Teil des Alkohols ab, der Rest wurde unter ständiger Zugabe von Wasser zur siedenden Suspension entfernt. Danach wurde die wäßrige Suspension (40 ml) heiß filtriert. Aus dem erkalteten Filtrat kristallisierte 4-Nitranilin, das durch Filtrieren und Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Präparates war 147—148°, der eines Gemisches mit reinem 4-Nitranilin 147,5—148,5°. Durch Ansäuern des gelben Filtrats mit Essigsäure wurde ein farbloser Niederschlag erhalten, der nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus 30%igem Äthanol einen Schmelzpunkt von 241—242° aufwies. Das Gemisch mit 4-Dimethylaminobenzoesäure schmolz bei 239—241,5°. Eine Mischung von Benzanilid und dem isolierten Präparat wies einen eutektischen Schmelzpunkt von 154,5° auf, der sich nicht änderte, als 4-Dimethylaminobenzoesäure zur Mischung beigegeben wurde.

Synthese des N-(4'-Dimethylaminobenzoyl)-anilins (VI)

Diese Verbindung wurde analog aus 4-Dimethylaminobenzoylchlorid und Anilin erhalten. Das Chlorid wurde nach einem neuen Vorschlag [13] hergestellt, mit Thionylchlorid unter der katalytischen Wirkung von Dimethylformamid.

4-Dimethylaminobenzoesäure (5 g) wurde in Chlorbenzol (16 ml) und Dimethylformamid (0,24 ml) suspendiert, Thionylchlorid (2,25 ml) zugegeben und am Wasserbad erhitzt. Nach 15 Minuten (wenn die 4-Dimethylaminobenzoesäure nicht vollständig in Lösung geht) wurde noch etwas Thionylchlorid (0,1—0,3 ml) zugegeben und 10 Minuten weiter gerührt. Die erhaltene Lösung des Säurechlorids in Chlorbenzol diente zur weiteren Kondensation. Die Verbindung wurde durch Umfällen aus alkoholischer Salzsäurelösung und mehrfaches Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol gereinigt.

Die reine Substanz (VI) bildet farblose Kristalle, Fp. 183—184,5° (Zersetzung). Der Schmelzpunkt des Eutektikums mit Benzanilid ist 138,8—139,2° und kann mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Synthese des N-(4'-Dimethylaminobenzoyl) N'N'-dimethyl-1,4-phenylendiamins (IV)

Nach Literaturangaben [6], [8], [10] entsteht bei Einwirkung von Hydroxylaminhydrochlorid auf Michlers Keton in Äthanol unter Rückfluß in Gegenwart von einigen Tropfen Salzsäure die Verbindung IV, durch die Beckmann'sche Umlagerung des anfangs gebildeten Oxims [6]. Farblose Kristalle, Fp. 232—234° (Zersetzung).

Das Präparat wurde durch Extraktion des nichtreagierten Ketons mit Benzol, Entfärbung der äthanolischen Lösung des Hydrochlorids mit Aktivkohle und wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt.

Synthese der 4-Dimethylaminobenzoesäure

Die 4-Dimethylaminosäure wurde durch saure Hydrolyse von IV dargestellt. Dieser Weg ist eine neue einfache Laboratoriumsmethode zu Darstellung der auf andere Weise in genügend reinem Zustand schwer zugänglichen 4-Dimethylaminobenzoesäure. Eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ergab für die reine Substanz Fp. 240—241,5° (starke Zersetzung), während in der Literatur [9] Werte zwischen 234—243,5° angeführt werden.

Die Verbindung IV (27 g) wird in konzentrierter Schwefelsäure (31 ml) und Wasser (3 ml) gelöst und 5 Stunden bei 125—130° gehalten. Danach wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser (400 ml) geschüttet und durch Zugabe von festem wasserfreiem Natriumcarbonat auf pH 5 gestellt, filtriert und der Rückstand in 1,5%iger Natriumcarbonatlösung (400 ml) aufgelöst. Die Lösung wird beim Sieden mit Aktivkohle entfärbt, filtriert und aus dem gelben Filtrat mit Essigsäure die 4-Dimethylaminobenzoesäure gefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 74—76%, an reinem, aus 75—80%igem Äthanol umkristallisiertem Produkt 55—58%.

Synthese des N-(4'-Nitrobenzoyl)-4-nitranilins (III)

Gemäß allgemeinen Literaturangaben [1] wurde diese Verbindung durch Kondensation von 4-Nitrobenzoylchlorid mit 4-Nitranilin in Pyridin durch 4—5 stündiges Kochen unter Rückfluß dargestellt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt. Farblose kurze Prismen, Fp. 271—272° (Zersetzung), während in der Literatur Werte zwischen 266—274° angeführt werden.

Synthese des N-(4'-Nitrobenzoyl)-N'N'-dimethyl-1,4-phenylendiamins (II)

Durch fünfstündiges Kochen von 4-Nitrobenzoylchlorid und N,N-Dimethyl-1,4-phenylendiamin in Pyridin unter Rückfluß wurde II dargestellt. Das erhaltene Produkt wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pyridin und dann aus Aceton gereinigt. Rote Blättchen, Fp. 265,5—266,5° (Zersetzung), statt 258° und 258,5° in der Literatur [4], [12].

Synthese des N-Benzoyl-4-nitranilins (V)

Die Darstellung erfolgte durch Kondensation von 4-Nitranilin mit Benzoylchlorid, das Rohprodukt wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt; farblose Kristalle, Fp. 201.—201,5°.

Bestimmung der korrigierten Schmelzpunkte

Alle Schmelzpunkte wurden im Koflerblock bestimmt [14] und sind daher korrigierte Werte. In vielen Fällen treten Unterschiede von einigen Graden gegenüber Literaturangaben auf. Der Temperaturanstieg in der Nähe des Schmelzpunktes betrug 3—5°C/Min.

Der Schmelzpunkt von III ist sehr scharf und leicht reproduzierbar, so daß diese Verbindung als Testsubstanz für hochschmelzende Verbindungen empfohlen werden kann.

Bestimmung der Lichtabsorption

Die Messungen der Lichtabsorption im sichtbaren und nahen UV-Bereich (bis 220 mμ) wurden mit einem Zeiß-Universalspektrophotometer VSU 1 durchgeführt. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen 95%iger Äthanol, die Konzentrationen der Lösungen schwankten zwischen 5,3—6,4. 10^{-5} Mol/1.

Akademie der RVR, Forschungsstelle Timişoara

Eingegangen am 7. Dezember 1961

LITERATUR

1. J. Reichel, W. Schmidt, Studii cercet. şt., Timişoara, Acad. R.P.R., **7,** 3—4, 245 (1960).
2. H. Krzikalla, B. Eistert, J. pract. Chem., **143,** 50 (1935); R. Lanz, C., **1957,** 7882.
3. В. А. Измаильский, А. В. Малыгина, Ж. общ. хим., **29,** 2623, 3935 (1959).
4. В. А. Измаильский, Е. А. Смирнов, Ж. общ. хим., **7,** 513, 524 (1937); **8,** 1730 (1938); Bull. Soc. chim. France, (5) **4,** 81, 94 (1937)
5. Е. А. Смирнов, Ж. общ. хим., **25,** 1014, 2336 (1955).
6. R. D. Morin, J. S. Warner, R. H. Poirier, J. org. Chem., **21,** 616 (1956).
7. * * * *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XI/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart; R. A. Heacock, D. H. Hey, J. chem. Soc., **1953,** 3.
8. D. M. Dimitrievič, O. K. Stojanovič, Glasnik hem. druschtwa, Belgrad, **19,** 405 (1954).
9. F. Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, B. XIV, H. 426, E I 571, E II 259.
10. F. Münchmeyer, Ber., **19,** 1852, (1886); **20** 228 (1887).
11. DRP 221433, C., **1910,** I, 1768, Frdl., **10,** 412; W. B. Van Horssen, Rec. Trav. chim., **55,** 245 (1936); Barnett, Nixon, Chem. News, **129,** 190 (1924).
12. F. Barrow, F. J. Thorneycroft, J. chem. Soc., **1934,** 722; C., **1934, II,** 955; I. B. Tingle, I. F. Williams, J. Amer. chem. Soc., **37,** 67 (1907).
13. H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmidt, H. Zollinger, Helv. chim. Acta, **42,** 1653 (1959).
14. L. Kofler, A. Kofler, *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische.* Universitätsverlag Wagner, Innsbruck, 1954.

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES COMBINAISONS INORGANIQUES À L'AIDE DES ISOTOPES RADIOACTIFS.

XI. RECHERCHES SUR LES POLYTUNGSTATES

PAR

RALUCA RIPAN

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

et GH. MARCU

On a déterminé quantitativement, à l'aide des isotopes radioactifs, le degré de condensation du tungstate de sodium et le domaine de stabilité de quelques hétéropolyacides en fonction du pH. On a donné une méthode électro-radiochromatographique de séparation des isopolyacides d'avec les hétéropolyacides, en présence d'acides organiques et d'ions de K^+.

On a établi que la substitution a lieu dans les sels tétrabasiques dans l'ordre croissant du numéro d'ordre *Z*, quand l'ion métallique est remplacé par un autre. On a constaté aussi que l'échange isotopique entre les polytungstates et les hétéropolycombinaisons est en rapport étroit avec la stabilité des hétéropolycombinaisons, de sorte que les plus instables changent vite et inversement.

Dans une série de notes précédentes [1], [3], nous avons montré que les indicateurs radioactifs peuvent rendre des services précieux pour l'élucidation de la structure des combinaisons inorganiques. Les résultats obtenus nous ont déterminés à étendre nos études à la grande famille des polyélectrolytes. Comme méthodes de travail nous avons employé la radiochromatographie sur papier et l'électro-radiochromatographie.

Dans une première série d'expériences [4], nous avons étudié la condensation du Na_2WO_4 sous l'action du HNO_3, afin d'établir la vitesse et le degré de transformation des tungstates en isopolytungstates en fonction des facteurs les plus importants: le pH, la concentration, la température et la durée. Les résultats obtenus ont répondu à notre attente. Ainsi qu'il ressort du tableau 1, les facteurs mentionnés jouent un rôle important dans la transformation des tungstates en polytungstates. Pour ce qui est de la méthode de travail, la radiochromatographie sur papier ascendante en NaCl saturé s'est avérée particulièrement avantageuse, permettant de séparer les formes condensées (qui restent au point de chargement), des formes non condensées, qui migrent avec le front.

Tableau 1

Concentration	0,2 M	0,6 M	0,6 M	0,6 M
Durée	24 heures	24 heures	60 secondes	24 jours
Température	de la chambre	de la chambre	100°C	de la chambre
pH	Degré de condensation en p. 100			
8,4	0,0	0,0	0,0	0,0
6,8	0,0	2,00	7,67	14,45
5,2	11,11	40,27	43,20	57,85
4,8	16,16	41,14	43,73	60,18
2,5	67,74	81,36	85,03	100,00

Ayant remarqué que les solutions de paratungstate de sodium $(HW_6O_{21}\cdot aq)\,Na_5$ se comportent différemment selon le mode de leur préparation, à froid ou à chaud [5], [6], nous avons appliqué la méthode radiochromatographique à l'étude de ces solutions. Travaillant en collaboration avec V. Neagu, nous avons établi que tandis que les solutions obtenues par la dissolution des cristaux synthétisés à froid sont homogènes, celles qui résultent des cristaux obtenus à chaud sont hétérogènes, le rapport des composants en équilibre étant de 2: 1 (tableau 2). En outre, c'est vers ce rapport que tendent aussi les solutions du premier cas lorsqu'on les laisse s'hydrolyser pendant quelque temps. Ce comportement nous a portés à admettre que probablement le processus de décomposition se déroule de la façon suivante:

$$3(HW_6O_{21}\,.\,aq)Na_5 = 6\,W_2O_7Na_2 + (H_3W_6O_{21}\,.\,aq)Na_3.$$

Tableau 2

Combinaison étudiée	Distribution de la radioactivité		Rapport
	start	front	
Paratungstate de sodium synthétisé à chaud	32,82	67,18	1: 2
Paratungstate de sodium synthétisé à froid	100,00	0,0	1: 0

Tous les résultats obtenus jusqu'à présent ont été également confirmés par la méthode électro-radiochromatographique, que nous avons appliquée aussi aux hétéropolyacides [7], ainsi qu'il résulte du tableau 3.

Tableau 3

Combinaison étudiée	pH	Distance cm	Distribution de la radioactivité p. 100 start	Distribution de la radioactivité p. 100 front	Rapport
Tungstate de sodium dans l'eau	8,4	3,5	0,0	100	0 : 1
Tungstate de sodium acidulé	1,5	0,0	100,0	0,0	1 : 0
Acide phospho-tungstique	1,0	0,0	100,0	0,0	1 : 0
Acide silico-tungstique	1,0	0,0	100,0	0,0	1 : 0
Acide métatungstique	1,0	0,0	100	0,0	1 : 0
Paratungstate de sodium (à chaud)	5,7	3,5	32,43	67,57	1 : 2
Paratungstate de sodium (à froid)	5,7	0,0	100,0	0,0	1 : 0

En passant à l'étude des hétéropolyacides [7], nous avons entrepris des investigations dans le but de trouver le domaine de stabilité de ceux-ci en fonction du pH du système. A cet effet, nous avons pris, comme point de départ, des solutions d'acide phospho-tungstique [P: $12W^{185}$] et d'acide silico-tungstique [Si: $12W^{185}$] acidulées jusqu'au pH $\sim$ 1, après quoi, par addition de NaOH, nous avons examiné leur stabilité, pour différentes valeurs du pH, en employant la méthode radiochromatographique. En outre, leur stabilité a été étudiée aussi en fonction de leur mode de synthèse; dans le premier cas le travail avec les acides respectifs n'a commencé qu'après leur synthèse, leur cristallisation et la dissolution des cristaux. Dans le second cas, nous avons travaillé avec des solutions de ces acides obtenus (à pH $\sim$ 1) directement dans la solution à partir des composants (H_3PO_4: :12 $Na_2W^{185}O_4$, respectivement Na_2SiO_3: 12 $Na_2W^{185}O_4$). Les résultats obtenus (tableau 4) montrent que la stabilité de l'acide phospho-tungstique [P: 12W], obtenu par dissolution des cristaux, est comprise entre pH = 0,0−3,0, celle de l'acide silico-tungstique [Si: 12W] obtenu également à partir de cristaux, est comprise entre pH = 0,0 − 6,0. Lorsque la synthèse de ces acides a lieu en solution directement à partir des composants, ils sont moins stables, leur domaine de stabilité étant situé entre pH = 0,0 − 2,3, respectivement pH = 0,0 − 5,5.

Tableau 4

Combinaison étudiée	Mode de synthèse	Commencement de la décomposition pH	Fin de la décomposition pH	Domaine de stabilité pH
Acide phospho-tungstique [P: 12W]	Dissolution des cristaux dans l'eau	1,5	3,0	0,0−3,0
	A partir des composants	0,8	2,5	0,0−2,5
Acide silico-tungstique [Si: 12W]	Dissolution des cristaux dans l'eau	4,0	6,0	0,0−6,6
	A partir des composants	1,0	5,5	0,0−5,5

Un des problèmes qui nous a tout particulièrement préoccupés a été la découverte des relations génétiques entre les tungstates et les hétéropolytungstates, c'est-à-dire entre les formes simples et condensées. A cette fin, nous avons cherché à établir la vitesse de l'échange isotopique entre le tungstate de la molécule d'acide phospho-tungstique [P : 12W], d'acide silico-tungstique [Si : 12W] et d'acide métatungstique, d'une part, et les solutions de tungstate de sodium acidulées à pH ~ 1, d'autre part [8]. Pour pouvoir effectuer ces expériences, il était nécessaire de résoudre au préalable le problème de la séparation, après échange isotopique, entre les isopolytungstates et les hétéropolytungstates, vu que les uns et les autres restaient au point de chargement au cours de l'application des deux méthodes décrites. En travaillant en présence d'acides oxalique, citrique ou tartrique (tableau 5), on constatait seulement la migration des isopolytungstates. De ce fait, le problème semblait résolu. Cependant, lorsqu'on essayait de faire migrer les isopolyacides dans un système contenant aussi des hétéropolycombinaisons, la migration ne se produisait pas. Nous avons expliqué ce comportement comme étant dû à la formation de combinaisons surcomplexes. C'est alors que nous avons constaté que la formation des surcomplexes se produisait plus facilement dans le cas des hétéropolyacides à stabilité moindre, et

Tableau 5

Système étudié	pH	Distance	Distribution de la radioactivité en p. 100		Rapport
		(cm)	start	front	
Tungstate de sodium:					
— en milieu non acide	8,4	3,5	0,0	100	0 : 1
— dans l'acide oxalique	1,0	3,5	5,66	94,34	0 : 1
— dans l'acide citrique	1,0	3,5	1,00	99,00	0 : 1
— dans l'acide tartrique	1,0	3,5	1,00	99,00	0 : 1
— dans l'acide chlorhydrique	1,5	0,0	99,00	1,00	1 : 0
Acide phospho-tungstique dans:					
— l'eau	1,55	0,0	100,0	0,0	1 : 0
— l'acide oxalique, citrique ou tartrique	1,00	0,0	100	0,0	1 : 0
Acide silico-tungstique dans:					
— l'eau	1,55	0,0	100	0,0	1 : 0
— l'acide oxalique, citrique ou tartrique	1,00	0,0	100	0,0	1 : 0
Acide métatungstique dans:					
— l'eau	1,55	0,0	100	0,0	1 : 0
— l'acide oxalique, citrique ou tartrique	1,00	0,0	100	0,0	1 : 0

inversement. C'est au moyen de la chromatographie de rétention que cette difficulté a été surmontée. En appliquant directement sur le papier chromatographique des ions de K^+, les surcomplexes se défont et les isopolyacides signalés migrent en présence de l'un des acides, et au start demeurent les hétéropolyacides. C'est de cette façon que nous avons pu étudier l'échange isotopique proposé dans les systèmes donnés. Les résultats obtenus (tableau 6) révèlent que l'échange isotopique est en rapport étroit avec la stabilité des combinaisons étudiées, à savoir que plus celle-ci est grande, plus la vitesse de l'échange isotopique est réduite, et inversement. Ces comportements n'excluent pourtant pas la possibilité d'un lien génétique entre les polytungstates étudiés.

Tableau 6

Combinaison étudiée	Durée	Distribution de la radio-activité en p. 100		Degré de l'échange isotopique en p. 100
		start	front	
Acide phospho-tungstique				
— à partir des cristaux	5′	44,77	55,26	72,50
	214 h	58,68	41,32	100,38
— à partir des composants	5′	42,32	57,68	75,40
	214 h	53,86	46,14	96,48
Acide silico-tungstique				
— à partir des cristaux	5′	7,12	92,88	3,00
	214 h	9,98	90,02	8,72
— à partir des composants	5′	4,82	95,18	0,0
	214 h	8,80	91,20	6,36
Acide métatungstique	5′	0,0	100	0,0
	214 h	3.25	96,75	0,0

Ayant constaté au cours de nos recherches que certains acides organiques jouent un rôle important dans la séparation des isopolycombinaisons d'avec les hétéropolycombinaisons, nous avons entrepris une étude *) à l'aide des mêmes méthodes, sur le comportement du Na_2WO_4 en présence d'acides organiques. Les résultats consignés dans le tableau 7 font état des constatations suivantes:

a) Dans le cas des acides monobasiques, c'est la tendance à la condensation qui est prédominante, étant comparable à celle des acides nitrique et chlorhydrique, pour les acides: formique, *mono-*, *di-* et *tri*chloracétique et bromacétique; cette même tendance est assez prononcée dans le cas des acides: acétique, picrique, *n*-butyrique et salicylique et moindre pour les acides: propionique et sulfanilique.

---

*) Travail inédit.

Tableau 7

Acide	Répartition de la radioactivité		Acide	Répartition de la radioactivité	
	start	front		start	front
Trichloracétique	100	0,0	Formique	99,00	1,0
Picrique	94,74	5,03	Malique	1,47	98,53
Dichloracétique	93,26	6,74	Sulfanilique	95,21	4,79
Oxalique	5,66	94,34	Citrique	1,00	99,00
Fumarique	78,86	21,14	Propionique	95,00	5,00
Tartrique	1,00	99,00	*n*-Butyrique	100	0,0
Salicylique	98,56	1,44	Acétonique	97,87	2,13
o-Phtalique	94,20	5,80	Adipique	82,38	17,62
Malonique	33,55	66,45	Glutarique	94,50	5,50
Chloracétique	98,14	1,86	Succinique	91,31	8,69
Bromacétique	95,53	4,47	Phénol	100	0,0
d-Asparagique	84,19	15,81	Chlorhydrique	96,68	3,32
Lactique	0,0	100	Phosphorique	37,75	62,25

b) Les acides: oxalique, citrique, tartrique, lactique et malique sont des acides qui permettent la migration des isopolyacides, probablement par la formation de complexe.

c) Les acides: fumarique, *d*-asparagique, adipique et glutarique sont des acides qui agissent en égale mesure comme « complexants » et comme condensants.

Pour préciser si pendant l'irrigation du papier chromatographique il ne se produisait pas une variation du pH le long du chromatogramme, nous nous sommes proposé de travailler en présence d'un indicateur universel (expériences exécutées avec la collaboration de A. Şuteu *)). A cet effet, nous avons trempé le papier chromatographique dans l'indicateur universel et après séchage nous l'avons irrigué avec une solution saturée de NaCl. Aucune variation de pH n'a été constatée, la bande demeurant uniformément colorée sur toute sa longueur, tout comme avant irrigation. On constatait une situation analogue en irriguant le papier chromatographique avec du NaCl avant de l'imprégner avec l'indicateur universel, celui-ci étant administré ultérieurement. Lorsque le papier imprégné d'indicateur universel et chargé de Na_2WO_4 était irrigué avec du NaCl, on obtenait sur le front une teinte bleue indiquant le milieu alcalin, position qui correspond à l'endroit de migration du tungstate. En travaillant avec les acides phospho- et silicotungstique, on obtenait au start des spots rouges qui dénotaient la présence de l'acide qui ne migrait pas, mais on obtenait également des spots rouges à R_f autour de 0,5, tout comme dans le cas des expériences effectuées avec du HCl. Ce fait est dû au HCl résultant de l'équilibre entre l'hétéropolyacide et la solution saturée de NaCl. Des résultats absolument identiques s'obtiennent lorsque l'imprégnation avec l'indicateur se fait après irrigation des bandes chromatographiques avec une solution saturée de NaCl.

Les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de la classe des hétéropolyacides nous ont permis d'étendre cette méthode, remarquablement sensible et précise, à l'étude de la formation des sels de l'acide silico-12-tungstique $[Si:12W]^{4-}$, dans des solutions aqueuses, en traitant ce dernier par $^{24}Na^{+}$, $^{42}K^{+}$, $^{134}Cs^{+}$ et $^{110}Ag^{+}$, sous forme d'azotates, en collaboration avec M. Cosma *). La méthode de travail a consisté dans la détermination de la radioactivité des précipités formés et des solutions résultant après filtrage. Les expériences ont été effectuées en milieu acide au $pH \sim 1{,}5$, le rapport d'addition des ions métalliques étant $[Si:12W]^{4-}$: 4 à 8 Me^{I} où $Me^{I} = Na, K, Ag, Cs$. Pour les deux rapports, nous n'avons obtenu que la combinaison où le rapport est $[Si:12W]^{4-}:4\,Me^{I}$, ce qui revient à dire qu'une molécule d'acide correspond à 4 ions métalliques monovalents (tableau 8).

---

*) Travail inédit.

Tableau 8

Combinaison étudiée	Activité initiale puls/min	Répartition de l'activité puls/min		Combinaison obtenue
		Précipité	Solution filtrée	
$[Si:12W]^{4-} + 2Cs^{+}$	3502	3203	615	Si : 2Cs
$[Si:12W]^{4-} + 4Cs^{+}$	6797	6041	1018	Si : 4Cs
$[Si:12W]^{4-} + 8Cs^{+}$	12221	6549	7920	Si : 4Cs
$[Si:12W]^{4-} + 4Cs^{+} + 4K^{+}$	6465	5645	1212	Si : 4Cs
$[Si:12W]^{4-} + 8Cs^{+} + 4K^{+}$	12085	6148	6426	Si : 4Cs

Dans une autre partie de l'étude, nous avons formé d'abord la combinaison tétramétallique $[Si:12W]\,Me^{I}_{4}$, après quoi nous avons ajouté un des sels mentionnés. Les mesures de radioactivité attestent, dans tous les cas, que les 4 ions métalliques de la combinaison initiale ont été remplacés. Par exemple, dans le cas de la formation de la combinaison $[Si:12W]\,Ag_4$, à laquelle on ajoute du $^{134}Cs^{+}$, on constate la formation de la combinaison $[Si:12W]^{134}$ Cs et l'existence dans la solution de 4 mols de $^{110}AgNO_3$. Il est

Tableau 9

Combinaison étudiée	Activité initiale puls/min	Répartition de l'activité puls/min		Obs.
		Précipité	Solution filtrée	
Si : 4Na : 4Ag	4790	1000	4100	Ag Na
Si : 8Na : 4Ag	4790	1200	4700	Ag Na
Si : 4K : 4Ag	5230	1112	4825	Ag K
Si : 4K : 8Ag	10460	1216	5011	Ag K
Si : 4Na : 4Cs	4790	180	4100	Cs Na
Si : 4Ag : 4Cs	7091	1267	6307	Cs Ag
Si : 4Ag : 4Cs	6858	5128	1612	Cs Ag
Si : 4Ag : 4Cs	12876	6211	6218	Cs Ag
Si : 4K : 4Cs	6574	5568	1240	Cs K
Si : 4K : 4Cs	1730	210	1540	Cs K
Si : 4K : 4Cs	6593	5558	1520	Cs K

---

*) Travail inédit.

à remarquer que la substitution des ions étudiés, de Na^+, K^+, Cs^+ et Ag^+, dans le sel de l'acide silico-12-tungstique ne se produit pas fortuitement, mais en fonction du numéro d'ordre Z, à savoir que l'élément le plus lourd écarte le plus léger de la combinaison (tableau 9). Ces résultats révèlent le caractère de changeur d'ions de l'acide silico-12-tungstique et la possibilité d'éluer par un métal à Z supérieur l'ion métallique fixé par l'hétéropolyacide. Les nombreuses substitutions vérifient la basicité 4 de l'acide $[Si:12W]^{4-}$.

Les études que nous avons effectuées à l'aide des isotopes radioactifs ont confirmé l'utilité de ces derniers dans les problèmes de structure et nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

1. Les méthodes radiochromatographique et électro-radiochromatographique peuvent être appliquées avec succès à l'étude de la structure des combinaisons complexes.

2. On a déterminé quantitativement le degré de condensation du tungstate de sodium sous l'action de l'acide nitrique, en fonction du pH, de la concentration, de la température et de la durée.

3. On a étudié le comportement des solutions de paratungstate de sodium synthétisées par diverses voies et on a constaté que dans le cas de la synthèse à chaud les solutions sont hétérogènes, les produits en équilibre étant dans un rapport de 1 : 2.

4. On a étudié la stabilité de l'acide phospho-tungstique [P : 12W] et de l'acide silico-tungstique [Si : 12W] en fonction du pH et l'on a constaté que le domaine de stabilité du premier est compris entre pH = 0,0 — 3,0, celui du second entre pH = 0,0 — 6,0 dans les formes provenant de la dissolution des cristaux. Lorsque la synthèse a lieu dans la solution, directement à partir des composants, ils sont moins stables, leur domaine de stabilité étant compris entre pH = 0,0 — 2,5, respectivement 0,0 — 5,5.

5. On a institué une méthode électro-radiochromatographique de séparation des isopolyacides d'avec les hétéropolyacides de tungstène, en travaillant avec un pH = 1 en présence d'acide oxalique et d'ions de K^+.

6. En présence d'acide oxalique les isopolyacides forment probablement avec les hétéropolyacides des combinaisons surcomplexes, tendance plus marquée chez les hétéropolyacides plus instables.

7. L'étude de l'échange isotopique entre les polytungstates et les hétéropolytungstates a permis d'établir que celui-ci est dans un étroit rapport avec la stabilité des hétéropolycombinaisons; les plus instables changeant vite et inversement.

8. On a étudié le comportement des solutions de tungstate en présence d'acides organiques et on a constaté que toute une série d'acides — entre autres les acides oxalique, citrique, tartrique, malique et lactique — permettent la migration, avec le front, des isopolycombinaisons au cours de la chromatographie et de l'électro-radiochromatographie.

9. On a constaté que pendant l'irrigation par des solutions saturées de NaCl, il ne se produisait pas des variations du pH sur le papier chromatographique.

10. Tant en milieu acide (pH $\sim$ 1,5) dans des solutions à 0,1 M de $[Si:12W]H_4 \cdot aq$, que dans la solution du sel tétrabasique $[Si:12W]K_4$ il ne se forme que des sels tétrabasiques $[Si:12W]Me^I_4$, où Me^I = Na, K, Ag, Cs.

11. La substitution des ions métalliques dans la formation du sel tétrabasique a lieu dans l'ordre croissant du numéro d'ordre Z, quand un ion métallique est remplacé par un autre. Néanmoins, ce n'est que le sel tétramétallique qui se forme dans toutes ces réactions.

Chaire de Chimie Inorganique et Analytique
Faculté de Chimie,
Université « Babeş-Bolyai »,
Cluj

Manuscrit reçu à la rédaction
le 4 novembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. R. RIPAN, G. MARCU, Comunicările Academiei R.P.R., **7**, 323—327 (1957).
2. — Comunicările Academiei R.P.R., **8**, 269—273 (1958).
3. — Comunicările Academiei R.P.R., **8**, 655—658 (1958).
4. — Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Cluj, **1**, 17 (1959).
5. R. RIPAN, G. MARCU, V. NEAGU, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Cluj, **1**, 27 (1959).
6. R. RIPAN, G. MARCU, Lucrările celei de-a doua Conferinţe Internaţionale de energie atomică de la Geneva, 1958 A/Conf. 15/P/ 1296.
7. — Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Cluj, **2**, 201 (1959).
8. — Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Cluj, **2**, 209 (1959).

EFFECT OF INERT GAS IN DIFFERENTIAL (BATCH) DISTILLATION

BY

I. V. ROBU

In this paper a general relationship is derived correlating the variables of the isothermal process for any binary mixture met in practice. For any particular case, the particular equation for estimating the effect of inert gas is indicated. Similarly, equations for the ideal multicomponent mixtures are presented.

Differential distillation by steadily decreasing the pressure is also considered and the relations discussed.

A general relationship correlating the variables of this process i.e. amount of inert gas *versus* amount and composition of vapours and residual liquid is of theoretical and practical interest for both chemist and technologist. The relation between these variables has been formulated and worked out for the particular case of a pure liquid and of an ideal binary, one of its components being nonvolatile [1].

In this paper a general relationship will be derived including all types of binaries as well as an ideal multicomponent system.

Consider a multicomponent system (n components) through which the inert gas is bubbled, the gas-liquid contact having such effectiveness that equilibrium between the phases is reached at any instant of the process which is carried out at constant temperature and pressure ($\pi =$ total pressure). If a_i denotes the mols of a component i in the liquid phase, p_i its partial pressure, y_i and y_g the molar fraction of the component i and inert gas and S the mols of inert gas, then, if Dalton's law holds:

$$\frac{-da_1}{-\Sigma da_i + dS} = y_i = \frac{p_i}{\pi} \tag{1}$$

and

$$\frac{+\,dS}{-\,\Sigma da_i + dS} = y_g = \frac{\pi - p_i}{\pi}. \tag{2}$$

These fundamental equations reflecting the differential mechanism of the process permit to formulate the general relationship between the process variables.

A. BINARY SYSTEMS

NON-IDEAL SYSTEM (GENERAL CASE)

For this system ($n = 2$) and equation (1) and (2) yield:

$$\frac{-\,da_1}{-\,(da_1 + da_2) + dS} = \frac{p_1}{\pi} \ (3) \quad \frac{-\,da_2}{-\,(da_1 + da_2) + dS} = \frac{p_2}{\pi} \qquad (4);$$

$$\frac{+\,dS}{-\,(da_1 + da_2) + dS} = \frac{\pi - (p_1 + p_2)}{\pi}. \tag{5}$$

Dividing Eq. (3) by (4) and Eq. (3) by (5), there results:

$$\frac{-\,da_1}{-\,da_2} = \frac{p_1}{p_2} \ (6) \text{ and } dS = -\frac{\pi - (p_1 + p_2)}{p_1}\, da_1. \tag{7}$$

Since, p_1, p_2 and a_1 are functions of x (= mol fraction of the more volatile component), Eq. (7) can be integrated.
By definition

$$x = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \text{ and } 1 - x = \frac{a_2}{a_1 + a_2}, \text{ hence } a_2 = a_1\left(\frac{1 - x}{x}\right). \tag{7'}$$

The total (exact) differential of a_2 is $da_2 = \frac{\partial a_2}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial a_2}{\partial x} dx$, i.e. $da_2 = \frac{1 - x}{x} da_1 - \frac{a_1}{x^2} dx$ (7″). Substitution of Eq. (7″) in Eq. (6) and rearranging results in:

$$\frac{da_1}{a_1} = \frac{p_1\, dx}{x\,[p_1 - x(p_1 + p_2)]}. \tag{8}$$

Integration of Eq. (8) between the limits a_{0_1} and a_1, respectively between x_0 and x (suffix 0 refers to initial state, when $S = 0$) leads to:

$$\ln \frac{a_{0_1}}{a_1} = \int_x^{x_0} \frac{p_1 dx}{x\,[p_1 - x\,(p_1 + p_2)]}, \text{ respectively}$$

$$a_1 = e^{\ln a_{0_1} - \int_x^{x_0} \frac{p_1 dx}{x\,[p_1 - x\,(p_1 + p_2)]}} \tag{9}$$

Equation (8) then becomes:

$$da_1 = e^{\ln a_{0_1} - \int_x^{x_0} \frac{p_1 dx}{x[p_1 - x(p_1+p_2)]}} \cdot \frac{p_1}{x\,p_1 - x\,(p_1+p_2)}\,dx \cdot \tag{10}$$

This may be substituted in Eq. (7) to yield:

$$-\,dS = \frac{\pi - (p_1+p_2)}{x\,[p_1 - x\,(p_1+p_2)]} \cdot e^{\ln a_{0_1} - \int_x^{x_0} \frac{p_1 dx}{x[p_1 - x(p_1+p_2)]}} \cdot dx. \tag{11}$$

Integration of Eq. (11) between limits leads finally to:

$$S = \int_x^{x_0} \left[\frac{\pi - (p_1+p_2)}{x\,[p_1 - x(p_1+p_2)]} \cdot a_1\right] dx. \tag{12}$$

The terms of the right-hand side of Eq. (12) must be evaluated by graphical integration, for convenience integrating first Eq. (9) and subsequently Eq. (12) [3].

This requires of course adequate pressure-composition data at the considered temperature, i.e. the isothermal relations $p_1 = f\,(x)$ and $p_2 = \varphi(x)$. If complete pressure-concentration curves are not available, these may be evaluated from a single pair of known values of p_1 and p_2 at given x, by using the Margules or van Laar equations [2]*).

PARTICULAR CASES OF NONIDEAL BINARIES

The relationship given by Eq. (9) — (12) will easily permit to correlate the process variables of any particular case met in practice.

a) *One of the components is nonvolatile* (ex. $H_2O-H_3PO_4$). Since $p_2 = 0$, Eq. (9) leads to:

$$a_1 = a_{0_1} \frac{1 - x_0}{x_0} \cdot \frac{x}{1 - x}. \tag{13'}$$

Substitution in Eq. (12) yields:

$$S = a_{0_1} \frac{1 - x_0}{x_0} \int_x^{x_0} \left(\frac{\pi}{p_1} - 1\right) \frac{dx}{(1 - x)^2}. \tag{13}$$

The solution is found by graphical integration.

b) *The solvent is nonvolatile, the solute follows Henry's law* (ex. H_2S-etanolamine). Since $p_1 = H_1 x$ and $p_2 = 0$, substitution in Eq. (13) results in:

$$S = a_{0_1} \frac{1 - x_0}{x_0} \int_x^{x_0} \left(\frac{\pi}{H_1 x} - 1\right) \frac{dx}{(1 - x)^2} = a_{0_1} \left[\left(\frac{\pi}{H_1} - 1\right)\left(1 - \frac{1 - x_0}{x_0} . \frac{x}{1 - x}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{\pi}{H_1} \cdot \frac{1 - x_0}{x_0} \ln \frac{1 - x_0}{x_0} \cdot \frac{x}{1 - x}\right]. \tag{14}$$

---

*) p. 269.

c) *Both components are volatile, the solvent obeying Raoult's law, the solute Henry's law* (ex. any nonideal solution for small and large values of x).

Substituting $p_1 = H_1 x$ and $p_2 = P_2(1-x)$ in Eq. (9) leads to:

$$a_1 = a_{0_1}\left[\frac{1-x_0}{x_0}\cdot\frac{x}{1-x}\right]^{\frac{H_1}{H_1-P_2}} \quad (15') \text{ and Eq. (12) becomes:}$$

$$S = a_{0_1}\left(\frac{\pi}{P_1}-1\right)\left[1-\left(\frac{1-x_0}{x_0}\cdot\frac{x}{1-x}\right)^{\frac{H_1}{H_1-P_2}}\right] + a_{0_2}\left(\frac{\pi}{P_2}-1\right)\left[1-\left(\frac{1-x_0}{x_0}\cdot\frac{x}{1-x}\right)^{\frac{P_2}{H_1-P_2}}\right]. \tag{15}$$

In a similar way, if $p_1 = P_1 x$ and $p_2 = H_2(1-x)$, Eq. (9) yields:

$$S = a_{0_1}\left(\frac{\pi}{P_1}-1\right)\left[1-\left(\frac{1-x_0}{x_0}\cdot\frac{x}{1-x}\right)^{\frac{P_1}{P_1-H_2}}\right] + a_{0_2}\left(\frac{\pi}{H_2}-1\right)\left[1-\left(\frac{1-x_0}{x_0}\cdot\frac{x}{1-x}\right)^{\frac{P_2}{P_1-H_2}}\right]. \tag{16}$$

d) *The system is partially miscible* (ex. $H_2O - C_6H_5NH_2$). In this case, for small values of x ($< x'$) Eq. (15) applies, whereas for large values of x ($> x''$), Eq. (16) should be used. (x' and x'' are the reciprocal solubility limits: Fig. 1). For $x \simeq x'$, or $x \simeq x''$ the pressure-concentration relationship is usually not a straight line, so Eq. (12) will correlate the variables.

For $x' < x < x''$, i.e. in the double phase region, p_1 and p_2 are constant (as long as there are two liquid phases), and Eq. (8) yields:

$$a_1 = a_{0_1}\cdot\frac{x}{x_0}\,\frac{p_1 - x_0(p_1+p_2)}{p_1 - x\,(p_1+p_2)}. \tag{17'}$$

Substitution in Eq. (12) results in:

$$S = \frac{a_{0_1}}{x_0}\left(\frac{\pi}{p_1+p_2}-1\right)\left[1-\frac{p_1-x_0(p_1+p_2)}{p_1-x\,(p_1+p_2)}\right]. \tag{17}$$

If the binary has initially the azeotropic composition ($x = x_0 = x_{a_z}$) Eq. (6) and (7) yield: $a_{0_1} = a_1 + \frac{p_2}{p_1}(a_{0_2} - a_2)$

and

$$S = \frac{\pi - (p_1+p_2)}{p_1}\cdot(a_{0_1} - a_1). \tag{18}$$

Substitution in Eq. (18) results in:

$$S = \frac{\pi - (p_1 + p_2)}{p_2} \cdot (a_{0_2} - a_2) . \tag{18'}$$

From (18) and (18′) we obtain:

$$S = \left(\frac{\pi}{p_1 + p_2} - 1 \right) [(a_{0_1} - a_1) + (a_{0_2} - a_2)] . \tag{19}$$

This relation applies to homogeneous as well as unhomogeneous binaries of azeotropic compositions.

e) *Nonmiscible liquids.* In this case $p_1 = P_1$ and $p_2 = P_2$, so Eq. (8) yields:

$$a_1 = a_{0_1} \cdot \frac{x}{x_0} \cdot \frac{P_1 - x_0 (P_1 + P_2)}{P_1 - x (P_1 + P_2)} . \tag{19'}$$

Substitution in Eq. (12) leads to:

$$S = \frac{a_{0_1}}{x_0} \left[\frac{\pi}{P_1 + P_2} - 1 \right] \left[1 - \frac{P_1 - x_0 (P_1 + P_2)}{P_1 - x (P_1 + P_2)} \right] . \tag{20}$$

If the initial binary has the azeotropic composition $\left(x_0 = \dfrac{P_1}{P_1 + P_2} \right)$, Eq. (19) should be used with P_1 and P_2 replacing p_1 and p_2.

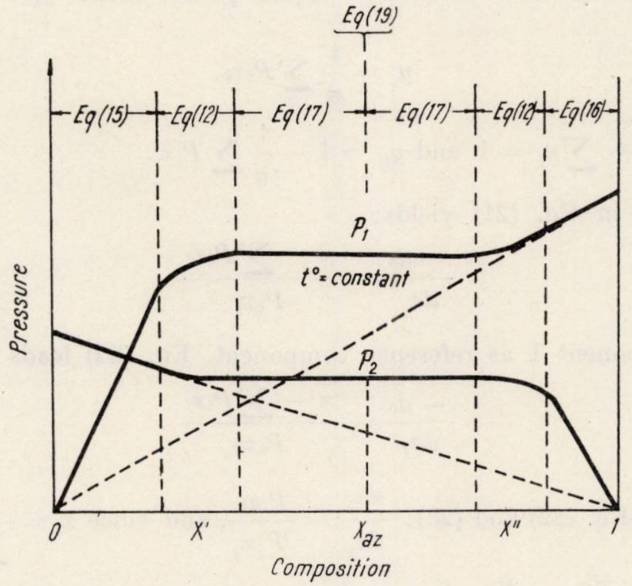


Fig. 1. — Application of derived equations for partially miscible binaries.

f) *Ideal binary.* Since for ideality $p_1 = P_1 x$ and $p_2 = P_2\,(1 - x)$, substitution in Eq. (9) yields:

$$a_1 = a_{0_1}\left[\frac{1 - x_0}{x_0}\,\frac{x}{1 - x}\right]^{\frac{P_1}{P_1 - P_2}}. \tag{20'}$$

Equation (12) then becomes:

$$S = a_{0_1}\left(\frac{\pi}{P_1} - 1\right)\left[1 - \left(\frac{1 - x_0}{x_0}\,\frac{x}{1 - x}\right)^{\frac{P_1}{P_1 - P_2}}\right] + \\ + a_{0_2}\left(\frac{\pi}{P_2} - 1\right)\left[1 - \left(\frac{1 - x_0}{x - 0}\,\frac{x}{1 - x}\right)^{\frac{P_2}{P_1 - P_2}}\right]. \tag{20''}$$

B. IDEAL MULTICOMPONENT SYSTEM

a) *All of the components* (*n*) *are volatile.* Dividing Eq. (1) and (2), there results:

$$\frac{-ds}{da_i} = \frac{y_g}{y_i}. \tag{21}$$

If x_i denotes the mole fraction in liquid phase, then: $y_i = \frac{P_i}{\pi}\,x_i$, hence

$$y_i = \frac{1}{\pi}\sum P_i x_i.$$

But $y_g + \sum y_i = 1$ and $y_g = 1 - \frac{1}{\pi}\sum P_i x_i$.

Substitution in Eq. (21) yields:

$$\frac{-ds}{da_i} = \frac{\pi - \sum P_i x_i}{P_i x_i}. \tag{22}$$

Taking component 1 as reference component, Eq. (22) leads to:

$$\frac{-ds}{da_i} = \frac{\pi - \sum P_i x_i}{P_i x_i}. \tag{23}$$

From Eq. (22) and (23): $\frac{da_i}{da_1} = \frac{P_i x_i}{P_1 x_1}$, and since $x_i = \frac{a_i}{\sum a_i}$ (23′)

there results: $\frac{da_i}{da_1} = \frac{P_i}{P_1} \cdot \frac{a_i}{a_1}$.

Integration between $a_{0_1} - a_1$ and $a_{0_i} - a_i$ yields:

$$a_i = a_{0_i}\left(\frac{a_i}{a_{0_i}}\right)^{Pi/P_1} \quad (24) \qquad ; \text{ also } \sum a_i = \sum a_{0_i}\left(\frac{a_1}{a_{0_1}}\right)^{Pi/P_1}. \quad (24')$$

Multiplication by P_i of Eq. (23′) and addition results in $\Sigma x_i P_i = \Sigma a_i P_i / \Sigma a_i$. Substitution in Eq. (23) yields:

$$\frac{-ds}{da_1} = \frac{\pi \Sigma a_i - \Sigma a_i P_i}{P_1 x_1}. \quad (25)$$

Finally, from Eq. (24) and (25)

$$-\frac{ds}{da_1} = \frac{\pi - \Sigma a_{0_i}\left(\frac{a_1}{a_{0_1}}\right)^{P_i/P_1} - \Sigma P_i a_i \left(\frac{a_1}{a_{0_1}}\right)^{P_i/P_1}}{P_1 a_1}.$$

Integration between a_{0_1} and a_1, 0 and S results in:

$$S = \sum_1^n a_{i_0}\left(\frac{\pi}{P_i} - 1\right)\left[1 - \left(\frac{a_1}{a_{0_1}}\right)^{P_i/P_1}\right]. \quad (26)$$

b) *n components are volatile, m components are nonvolatile.* If components $1, 2 \ldots n$ are volatile, and components $n+1$, $n+2 \ldots m$ are nonvolatile, then $P_1 > P_2 > P_3 \ldots > 0$, and P_{n+1}, $P_{n+2} \ldots P_m = 0$.

Substitution in Eq. (26) leads to an undetermination which, by applying Hospital's rule, yields:

$$S = \sum_1^n a_{0_i}\left(\frac{\pi}{P_i} - 1\right)\left[1 - \frac{a_1}{a_{0_1}}\right)^{P_i/P_1}\right] - \frac{\pi}{P_1}\ln\frac{a_1}{a_{0_1}} \cdot \sum_{n+1}^m a_{0_i}. \quad (27)$$

The relationship for the particular cases cited [1] as well as that of the ideal binary (Eq. 20″) should evidently result from the general equation (26) and (27).

It is easily demonstrated that for:

$n = 1$; Eq. (26) yields: $S = \left(\frac{\pi}{P_1} - 1\right)(a_{0_1} - a_1)$; [1]

$n = 2$; Eq. (26) results in Eq. (20″)

$n = 1$; $m = 1$; Eq. (27) yields:

$$S = \left(\frac{\pi}{P_1} - 1\right)(a_{0_1} - a_1) - a_{0_2}\frac{\pi}{P_1}\ln\frac{a_1}{a_{0_1}}; \quad [1], [4].$$

NOTE. If at constant temperature the liquid is kept boiling not by bubbling the inert gas but by steadily reducing the pressure, the process will be described by Eq. (9); this relation should approximately hold also if boiling the liquid at constant pressure and increasing temperature. Indeed, by rearranging Eq. (9) this becomes:

$$\ln\frac{a_{0_1}}{a_1}=\int_{x}^{x_0}\frac{dx}{x-x^2\left(1+\frac{p_2}{p_1}\right)}\ ;$$ admitting that van Laar's equations hold over the temperature range considered, the right hand side of Eq. (9) is a function of the concentration only, since in $\frac{p_2}{p_1}=\frac{P_2(1-x)\gamma_2}{P_1x\gamma_1}$ the ratio $\frac{P_2}{P_1}=\frac{1}{\alpha}$ is nearly constant and $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}=$ exp. $\frac{B}{\left(1+\frac{B}{A}\frac{1-x}{x}\right)^2}-\frac{A}{\left(1+\frac{A}{B}\frac{x}{1-x}\right)^2}$; i.e. $\frac{p_2}{p_1}$ is a function of x only.

This is brought in evidence also by the fact that for ideality Eq. (9) leads to Eq.(20′), which for $P_1/P_2=\alpha_{av.}$ yields:

$$\ln\frac{a_{0_1}}{a_1}=\frac{\alpha_{av.}}{1-\alpha_{av.}}\cdot\ln\left(\frac{x_c}{1-x_0}\right)\left(\frac{1-x}{x}\right).\tag{28}$$

Those stated above are true also for the ideal multicomponent system, if in Eq. (24′), which describes the process of differential distillation in absence of inert gas, the ratios P_i/P_1 vary but little with temperature (near boiling components).

Likewise, Eq. (24′) in which $n=2$, and Eq. (28) lead to:

$$\frac{a_{0_1}+a_{0_2}}{a_1+a_2}=\left(\frac{x_0}{x}\right)^{\frac{1}{\alpha_{av.}-1}}\cdot\left(\frac{1-x}{1-x_0}\right)^{\frac{\alpha_{av.}}{\alpha_{av.}-1}},$$ which evidently is the Rayleigh equation. Similarly, Eq. (13′), (17′) and (19′) yield:

$$\frac{a_{0_1}+a_{0_2}}{a_1+a_2}=\frac{1-x}{1-x_0}\ ;\tag{13''}$$

$$\frac{a_{0_1}+a_{0_2}}{a_1+a_2}=\frac{1-x\left(1+\frac{p_2}{p_1}\right)}{1-x_0\left(1+\frac{p_2}{p_1}\right)}\tag{17''}$$

and

$$\frac{a_{0_1}+a_{0_2}}{a_1+a_2}=\frac{x-\alpha(1-x)}{x_0-\alpha(1-x_0)}.\tag{19''}$$

If the distillation is carried out isothermally by decreasing the pressure, the ratio $(a_{0_1} + a_{0_2})/(a_1 + a_2)$ will be a function of pressure only. This results by substitution of x from the boiling point condition in Eq. (9). For the ideal binary the relation is:

$$\frac{a_{0_1} + a_{0_2}}{a_1 + a_2} = \left(\frac{P_i - \pi}{P_1 - \pi_0}\right)^{P_1/P_1 - P_2} \cdot \left(\frac{\pi_0 - P_2}{\pi - P_2}\right)^{P_2/P_1 - P_2} \tag{29}$$

(π_0 denotes the initial boiling pressure, i.e.: $\pi_0 = P_1 x_0 + P_2(1 - x_0)$). For non-ideal binaries, recourse must be made for graphical solution by drawing $(a_{0_1} + a_{0_2})/(a_1 + a_2)$ *versus* x from Eq. (9) and (7′), and π *versus* x from the isothermal total-pressure data.

For the ideal multicomponent system the variation of the ratio $\Sigma a_{0_i}/\Sigma a_i$ with π is obtained likewise graphically. From Eq. (23′), (24′) and Raoult's law there results:

$$\pi = \sum P_i a_{0_i} \left(\frac{a_1}{a_{0_1}}\right)^{P_i/P_1} \Big/ \sum a_{0_i} \left(\frac{a_1}{a_{0_1}}\right)^{P_i/P_1}. \tag{30}$$

Drawing the curve Σa_i versus a_1 from Eq. (24′) and the curve π *versus* a_1 from Eq. (30), the isothermal relation $\Sigma a_{0_i}/\Sigma a_i = f(\pi)$ is readily obtained.

Institute for Oil, Gas and Geology
Bucharest

Received for publication, November 4th, 1961

REFERENCES

1. Mc Adam, *Chem. Engin. Handbook.* J. H. Perry, 1950, pp. 582—583.
2. M. H. Karapetianţ, *Termodinamica chimică.* Ed. tehnică, Bucharest, 1956, Translation from the Russian after ed. 2, Moscow, 1953.
3. I. V. Robu, Revista de chimie, *12* (1958).
4. — Studii, I. Institutul de petrol şi gaze, Bucharest, 1955.

To Professor
ILIE G. MURGULESCU
on the occasion of his 60th
birthday

REACTION MECHANISMS AND THE MARCELIN — DE DONDER FORMULA

BY

PIERRE VAN RYSSELBERGHE
(Stanford, California)

The use of the Marcelin — De Donder formula for the rates of elementary reactions is shown to lead to two modifications in the expression for the over-all specific reaction rate derived in the absolute rate theory: a correction factor allowing for the fact that the affinity of formation of the activated complex from the reactants is not exactly equal to zero, and the replacement, in the Brönsted catalytic factor, of the instantaneous activity coefficient of the reaction complex by its value at over-all equilibrium.

In a paper [1] published in 1958 we have suggested that elementary reactions such as the successive steps of a steady-state mechanism have rates obeying the Marcelin — De Donder formula

$$v = (1/\lambda)\cdot[\exp(\vec{A}/RT) - \exp(\overleftarrow{A}/RT)] \tag{1}$$

or

$$v = \vec{v}_e\cdot\{\exp[(\vec{A} - \vec{A}_e)/RT] - \exp[(\overleftarrow{A} - \overleftarrow{A}_e)/RT]\} \tag{2}$$

in which v is the time derivative of the degree of advancement of the reaction, λ is a function of temperature and pressure but not of the instantaneous composition, $\vec{A}$ is the forward affinity, $\overleftarrow{A}$ the reverse affinity (each being the sum of the corresponding chemical potentials multiplied by the stoichiometric coefficients), $\vec{A}_e = \overleftarrow{A}_e$ is the common value of these affinities at equilibrium, $\overrightarrow{v}_e$ is the forward or reverse rate at equilibrium, R is the molar gas constant and T is the absolute temperature. We have

$$A = \overrightarrow{A} - \overleftarrow{A}, \quad \text{with} \quad A_e = \overrightarrow{A}_e - \overleftarrow{A}_e = 0 \quad \text{at equilibrium} \tag{3}$$

A being the over-all affinity of the elementary reaction, and

$$v = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v}, \text{ with } v_e = \overrightarrow{v}_e - \overleftarrow{v}_e = 0 \text{ at equilibrium} \tag{4}$$

When the system is far from equilibrium there is at least one rate-determining step for which the reverse rate is negligible and for which we thus have

$$v = (1/\lambda) \,.\, \exp(\overrightarrow{A}/RT) = \overrightarrow{v}_e \cdot \exp\left[(\overrightarrow{A} - \overrightarrow{A}_e)/RT\right] \tag{5}$$

There may be some so-called equilibrium steps for which the exponents in formula (2) are very small and for which we thus have

$$v = \overrightarrow{v}_e \cdot (A/RT) \tag{6}$$

A number of consequences and implications of this method of analysis of steady-state mechanisms are discussed in our previous paper [2]. In the present note we wish to develop in a more explicit fashion the connections of our method with the absolute rate theory and to point out an interesting modification introduced by our reasoning into the expression for the Brönsted catalytic factor.

★

Let us consider the over-all reaction

$$M + N \rightarrow Q + \ldots \tag{7}$$

occurring, in steady-state conditions, according to the two-step mechanism

$$\text{step } 1\text{:} \qquad M + N \rightleftharpoons P \tag{8}$$

$$\text{step } 2\text{:} \qquad P \rightarrow Q + \ldots \tag{9}$$

The intermediate species P plays the part of an activated complex practically in equilibrium with the reactants M and N. This means that the rate $v_1 = v$ of step 1 is of the form given in (6). On the other hand, step 2 has a rate $v_2 = v$ of the form given in (5):

$$v = v_1 = (\overrightarrow{v_{e1}}/RT) \cdot (\mu_M + \mu_N - \mu_P) \tag{10}$$

$$v = v_2 = \overrightarrow{v_{e2}} \cdot \exp\left[(\mu_P - \mu_{Pe})/RT\right] \tag{11}$$

in which the μ's are the chemical potentials of the various species. We have:

$$\mu_P = \mu_M + \mu_N - A_1 \tag{12}$$

in which A_1 is the small over-all affinity of step 1. Formula (11) can then be written as follows:

$$v = \overrightarrow{v}_{2e} \cdot \exp\,[(\mu_M + \mu_N - \mu_{Pe} - A_1)/RT]. \tag{13}$$

Decomposing the μ's into their standard terms μ° and their composition terms $RT \cdot \ln a$ we have:

$$\mu_M + \mu_N - \mu_{Pe} = A_1^\circ + RT \cdot \ln\,(a_M \cdot a_N/a_{Pe}) \tag{14}$$

in which A_1° is the standard affinity of formation of the activated complex P from the reactants M and N. Since A_1 is very small we may write:

$$\exp\,(-A_1/RT) = 1 - (A_1/RT) \tag{15}$$

and (13) becomes:

$$v = \overrightarrow{v}_{e2} \cdot \exp\,(A_1^\circ/RT) \cdot [1 - (A_1/RT)] \cdot (a_M \cdot a_N/a_{Pe}). \tag{16}$$

In the absolute rate theory, the rate of reaction per unit volume is given by

$$v/V = k_2 \cdot C_P, \text{ with } \overrightarrow{v}_{e2}/V = k_2 \cdot C_{Pe}, \tag{17}$$

in which k_2 is a frequency factor of the order of kT/h (k = Boltzmann's constant, h = Planck's constant) and C_P is the volume concentration of the activated complex P.

Replacing in (16) the activities a by products of concentrations C and activity coefficients f, and making use of (17) we obtain:

$$v/V = k_2 \cdot \exp\,(A_1^\circ/RT) \cdot [1 - (A_1/RT)] \cdot (f_M\, f_N/f_{Pe}) \cdot C_M C_N. \tag{18}$$

Introducing the over-all specific reaction rate K we have:

$$v/V = K \cdot C_M C_N = k_2 \cdot \exp\,(A_1^\circ/RT) \cdot [1 - (A_1/RT)] \cdot (f_M\, f_N/f_{Pe}) \cdot C_M C_N \tag{19}$$

with

$$K = k_2 \cdot \exp\,(A_1^\circ/RT) \cdot [1 - (A_1/RT)] \cdot (f_M\, f_N/f_{Pe}). \tag{20}$$

Our reasoning has brought forth two modifications in the expression for the over-all specific reaction rate K given by the absolute rate theory: a correction factor $1 - (A_1/RT)$ which takes into account the fact that the affinity of step 1 is not exactly equal to zero, and the replacement, in the Brönsted catalytic factor $f_M f_N/f_P$, of the activity coefficient f_P of the activated complex by its value f_{Pe} at over-all equilibrium.

If A_1/RT is sufficiently small, formula (20) can be simplified to:

$$K = k_2 \cdot \exp\,(A_1^\circ/RT) \cdot (f_M f_N/f_{Pe}). \tag{21}$$

Besides its usefulness as a theoretical leading thread in the analysis of the mechanisms of chemical reactions in the manner outlined in the present note, the Marcelin – De Donder formula reveals itself to be a powerful tool in the unraveling of the mechanisms of electrode processes, as we are showing in other current writings [2]. The chemical potentials and affinities are then replaced by their electrochemical counterparts.

Departments of Chemistry and Chemical Engineering
Stanford University, Stanford, California, U.S.A.

Received for publication
December 11 1961

REFERENCES

1. P. Van Rysselberghe, J. Chem. Phys., **29**, 640 (1958).
2. — Atti Accad. naz. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e nat. Serie VIII, **31**, 391 (1961).

SUR LE CARACTÈRE IONIQUE DE LA LIAISON COORDINATIVE

PAR

V. E. SAHINI

On a comparé les scissions des orbitales atomiques *d* et *f* de l'atome métallique central, obtenues par l'approximation covalente et puis par l'approximation ionique de la liaison coordinative, des complexes plans ayant 3 et 4 ligands coordinés. La suppression de la dégénérescence est réalisée par des termes à différentes multiplicités, ce qui prouve l'irréductibilité d'une approximation à l'autre.

Les propriétés magnétiques des complexes permettent de les grouper en ioniques et covalents, selon que leurs moments magnétiques correspondent au spin de l'ion métallique central (à l'état fondamental et de gaz) ou à une valeur moindre de celui-ci par suite du couplage [1]. Le traitement théorique de ces combinaisons a été effectué en utilisant soit la méthode électrostatique du champ cristallin [2], [3], soit celle des orbitales moléculaires [4] ou des liaisons de valence [1]. La comparaison des résultats, effectuée par Van Vleck [5], a montré que toutes ces méthodes conduisent aux mêmes résultats. Les complexes discutés ayant une symétrie élevée, ces conclusions dépendent plutôt du groupe de symétrie que des détails concernant les prémisses théoriques relatives à la nature de la liaison coordinative [6].

Dans les deux traitements — ionique et covalent — des complexes octaédriques, les fonctions d'onde *d* de l'atome central forment une représentation qui est la somme directe de deux représentations irréductibles, ayant les dimensions 2 et 3:

$$d \longrightarrow e_g + t_{2g}.$$

Ce résultat constitue le point de départ de la théorie du champ des ligands [7], [8]. En tenant compte du fait que le groupe de rotation d'un octaèdre régulier est simplement isomorphe du groupe entier de symétrie d'un tétraèdre régulier, on a traité simultanément les complexes octaédriques et tétraédriques [7]. Mais ce résultat, donné par la théorie ionique de même que par les théories covalentes, est déterminé par les propriétés de symétrie, quoique les hypothèses soient, au point de vue physique, assez différentes [9].

L'objet de cette note est d'étudier à l'aide de ces deux méthodes limites, l'électrostatique et la covalente, la scission (splitting) des orbitales atomiques *d* et *f*, dans le cas de quelques complexes ayant les nombres de coordination 4 et 3, et la disposition plane des ligands.

La théorie du champ cristallin conduit aux résultats donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

Symétrie	s	p	d	f
D_{4h}	A_{1g}	$A_{2u} + E_u$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$	$A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + 2E_u$
D_{3h}	A_1'	$A_2'' + E'$	$A_1' + E' + E''$	$A_1' + A_2' + A_2'' + E' + E''$
D_{2h}	A_{1g}	$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$	$2A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	$A_{1u}+2B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u}$
C_{2v}	A_1	$A_1 + B_1 + B_2$	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$2A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$

Le tableau 2 contient la composition des représentations σ et π, obtenues en considérant les liaisons coordinatives covalentes et en utilisant la méthode de Kimball [10].

Tableau 2

Complexe	Symétrie	Représentation σ	Représentation π
MX_4	D_{4h}	$A_{1g} + B_{2g} + E_u$	$A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{1u} + E_g + E_u$
MX_3Y	C_{2v}	$3A_1 + B_2$	$A_1 + A_2 + 3B_1 + 3B_2$
MX_2Y_2	D_{2h}	$2A_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$	$2B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
MX_2Y_2	C_{2v}	$3A_1+B_2$	$A_1 + A_2 + 3B_1 + 3B_2$
MX_3	D_{3h}	$A_1'+E'$	$A_2' + A_2'' + E' + E''$
MX_2Y	C_{2v}	$2A_1+B_1$	$A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$

Les orbitales hybrides formées dans chaque cas conduisent à diverses scissions des orbitales atomiques de l'atome M. Nous avons comparé les termes ainsi obtenus, à ceux qui ont été fournis par la théorie du champ cristallin, afin de mettre en corrélation les résultats des deux traitements. Puis, nous avons discuté, à titre d'exemple, le cas des complexes de la forme $[MX_3]$.

Les propriétés de transformation des orbitales atomiques, applicables dans ce cas, se trouvent dans le tableau 3.

Tableau 3

	Orbitales atomiques	Orbitales des ligands
A_1'	s; d_{z^2}; $f_{x(x^2-y^2)}$	σ_1
A_2'	$f_{y(x^2-y^2)}$	π_1
A_1''		
A_2''	p_z ; f_{z^3}	π_2
E'	p_x, p_y, d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$; f_{xz^2}, f_{yz^2}	σ_2, σ_2, π_3, π_4
E''	d_{xz}, d_{yz}; $f_{z(x^2-y^2)}$, f_{xyz}	π_5, π_6

En tenant compte du principe du recouvrement maximal et en considérant les ligands disposés dans le plan *xoy*, il est évident que les orbitales s, p_x, p_y, d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ sont seules acceptables *), dans les deux alternatives:

$$\sigma = s + p_x + p_y ,$$

$$\sigma = s + d_{xy} + d_{x^2-y^2} .$$

Il s'ensuit que la correspondance de la scission des orbitales d n'existe plus, comme dans le cas des complexes octaédriques (O_h), si l'on considère seulement les liaisons σ.

En ce qui concerne les liaisons π, le nombre d'orbitales disponibles est plus grand qu'il n'est nécessaire. Comme résultat du choix d'orbitales convenables, certaines orbitales dégénérées dans l'atome libre restent groupées avec des termes plus riches qu'il n'est prévu par la théorie du champ cristallin.

Ce résultat peut être facilement généralisé aux autres types de complexes en discussion et on peut montrer aussi que, en général, dans l'hypothèse covalente, la scission des orbitales atomiques de l'atome central est introduite par les prémisses mêmes du calcul [11].

On sait que le degré de stabilité d'une liaison chimique est approximativement proportionnel au recouvrement des orbitales entrant dans la combinaison, de sorte que pour obtenir la meilleure orbitale de liaison il faut que la valeur de ce recouvrement soit maximum [12].

Soient:

R — la matrice de recouvrement entre une orbitale disponible de l'atome central et une du ligand **);

---

*) Nous avons négligé la contribution de l'orbitale d_{z^2} à la formation des orbitales hybrides parce qu'elle donne le recouvrement maximal dans la direction normale au plan *xoy* (avec la valeur $\sqrt{5}$), et nous l'avons traitée comme n'ayant pas participé à la formation des liaisons σ.

**) En prenant les expressions [12] des fonctions d'onde atomiques s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, et en considérant que les intégrales de recouvrement entre ces orbitales atomiques et celles des ligands sont proportionnelles à la projection de la

S — la matrice de recouvrement entre une orbitale disponible de l'atome central et la meilleure orbitale hybride (celle qui donne le maximum de recouvrement).

Le problème revient alors à chercher une matrice **A**, telle que

$$\mathbf{AR} = \mathbf{S}.$$

La matrice **R** ayant un nombre de lignes nulles, il résulte de la règle de multiplication matricielle que la partie nulle correspond aux orbitales atomiques non utilisées pour construire les orbitales hybrides et qui restent dans ce cas à l'état initial.

Dans un calcul concordant en ce qui concerne la scission, on est obligé de considérer certaines combinaisons supplémentaires de quelques-unes des orbitales du métal [11]. Ce fait a été mis en évidence pour le cas du $(\pi\text{-}C_5H_5)_3UCl$, en considérant que le cation $(\pi\text{-}C_5H_5)_3U^+$ a la symétrie du groupe D_{3h} [13].

L'étude de la suppression de la dégénérescence des orbitales *d* et *f* de l'atome central conduit, pour les cas du tableau 2, à la conclusion que cette suppression est réalisée au moyen des termes de différentes multiplicités. La théorie du champ cristallin donne un nombre plus élevé de termes pour les liaisons σ que les théories covalentes. Quelquefois ce nombre reste plus élevé, même si l'on considère que la scission est due aussi à la formation de liaisons π. Les orbitales non liantes, se trouvant sur des niveaux qui ne se combinent pas, conduisent à des termes ayant une dégénérescence supérieure à ceux introduits par la théorie du champ cristallin, ce qui prouve également l'irréductibilité du traitement ionique au traitement covalent dans le cas de la liaison coordinative. Quoique pour un certain nombre de cas les deux traitements aient conduit à des résultats similaires et qu'ils aient été considérés comme alternatifs avec de petites différences, la conclusion est qu'ils sont complémentaires, ayant des caractères différents, ce qui concorde avec les résultats de Yamatera [14].

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Mme Dr M. E. Diatkina de l'Institut de Chimie Générale et Inorganique « N. S. Kournakov » de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. (Moscou), pour les suggestions et l'intérêt

---

partie angulaire des premières sur les directions des ligands, on obtient la matrice **R** dans le complexe $[MX_3]$ plan (X_1, X_2, X_3 étant les trois ligands):

$$\mathbf{R} = \begin{array}{c|ccc|} & X_1 & X_2 & X_3 \\ s & 1 & 1 & 1 \\ p_x & 0 & -\sqrt{3/2} & \sqrt{3/2} \\ p_y & \sqrt{3} & -\sqrt{3/2} & -\sqrt{3/2} \\ d_{xy} & 0 & \sqrt{15/4} & -\sqrt{15/4} \\ d_{x^2-y^2} & -\sqrt{15/4} & 0 & 0 \\ d_{z^2} & -\sqrt{5/4} & -\sqrt{5/4} & -\sqrt{5/4} \\ p_z & 0 & 0 & 0 \\ d_{xz} & 0 & 0 & 0 \\ d_{yz} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

témoigné au cours de ce travail, ainsi que pour de nombreuses et intéressantes discussions.

Nous exprimons notre reconnaissance au Ministère de l'Enseignement de la République Populaire Roumaine qui nous a fourni la possibilité d'exécuter ce travail.

Laboratoire de chimie physique
de l'Université de Bucarest

Manuscrit reçu à la rédaction le 9 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. L. Pauling, *The nature of the chemical bond.* London, 1948.
2. H. Bethe, Ann. Physik, **3,** 133 (1929).
3. F. E. Ilse, H. Hartmann, Z. Physik. Chem., **197,** 239 (1951).
4. R. S. Mulliken, Phys. Rev., **43,** 279 (1933).
5. J. H. Van Vleck, J. chem. Phys., **3,** 803 (1935).
6. J. W. Linnett, Disc. Faraday Soc., **26,** 7 (1958).
7. J. S. Griffiths, J. Inorg. Nucl. Chem., **2,** 1, 229 (1956).
8. L. E. Orgel, J. S. Griffiths, Quart. Rev., **11,** 381 (1957).
9. M. E. Diatkina, Communication à la Conférence de Spectroscopie. Leningrad, 1960.
10. G. E. Kimball, J. chem. Phys., **8,** 188 (1940).
11. V. E. Sahini, Dissertation, Bucarest, 1961.
12. J. N. Murrel, J. chem. Phys., **32**, 767 (1960).
13. G. Wilkinson, L. T. Reynolds, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 246 (1956).
14. H. Yamatera, Bull. Chem. Soc. Japan., **31,** 95 (1958).

К ВОПРОСУ О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Академик Н. Н. СЕМЕНОВ,

Н. С. ЕНИКОЛОПЯН и В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

(Москва)

Исследуется низкотемпературная радиационная полимеризация в твердой фазе акрилнитрила, формальдегида, винилацетата, метилметакрилата, изобутилена и фенилацетилена. Предлагается гипотеза, могущая объяснить большую часть наблюдаемых фактов. Эта гипотеза характеризуется предположением о существовании двух механизмов полимеризации: 1) материальная цепь, развивающаяся по обычному механизму последовательных элементарных актов роста цепи путем отдельных реакций свободного радикала с молекулой (обычное представление); 2) энергетическая цепь, способная почти мгновенно превращать мономерную заготовку в длинную полимерную цепь (новое представление). Первый механизм характерен для растворов мономеров и для жидкого мономера, второй — для твердого тела, особенно при его плавлении. Не исключается, конечно, и возможность того, что в твердом теле возможна и очень медленная реакция по первому механизму (типа постэффекта).

Наиболее простыми реакциями в твердой фазе являются реакции присоединения, поскольку они связаны лишь с небольшими перемещениями атомов и в какой-то степени напоминают собой фазовые перестройки. Одним из важнейших классов реакций такого рода является полимеризация.

Чтобы разобраться в специфике полимеризации в твердой фазе и различии в свойствах этого процесса в твердой и жидкой фазе, необходимо было в одних и тех же условиях опытов и методов анализа провести систематическое исследование радиационной полимеризации значительного числа различных мономеров в твердом и жидком состояниях. Отсутствие подобных систематических исследований в пределах одной лаборатории является одной из причин расхождения в экспериментальных результатах в различных опубликованных статьях, что в высшей степени затрудняет обобщение. За последние полгода И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова и Г. М. Трофимова предприняли такие исследования на каскадном ускорителе электронов Института химической физики АН СССР, дающем электроны с энергией до 1,6 Мэв. Облучение твердого или жидкого мономера производилось в термостате, обеспечивающем постоянство температуры под пучком до ±1—2°. Использовались дозы от 0,5 до 10 Мрад (для формальдегида значительно ниже), время облучения от одной-двух минут до 20 мин., получаемые выходы полимера от долей процента до 15%. После окончания облучения образцы размораживались и выход полимера определялся по весу неоткачиваемого остатка. При откачивании весь мономер удаляется практически за 5—10 минут. Применение ингибитора, как выяснилось, не изменяет выхода сколь-нибудь заметным образом. В тех случаях, когда облученный в твердой фазе образец не сразу после расплавления откачивался, но продолжал оставаться в жидком состоянии в течение 3 часов, наблюдалось заметное увеличение выхода, по-видимому, за счет «пост эффекта» в жидкой фазе. В твердой фазе «пост эффект» ничтожно мал, так как хранение образца после облучения при температуре опыта в течение 4—5 часов практически не изменило выхода.

Следует отметить, что работа находится еще в самой начальной стадии, исследование далеко не полно как в смысле охвата количества исследованных реакций, так и в смысле малого числа точек на кривых начальная скорость-температура. И все же эти неполные результаты столь отчетливы, что мы рискнули сделать здесь предварительное сообщение о них. На рис. 1 приведены данные опытов с акрилнитрилом (T пл. 82°C). По оси абсцисс отложена обратная абсолютная температура, по оси ординат — логарифм выхода при данной дозе в начальной стадии реакции или, что то же, логарифм начальной скорости реакции. Мы видим, что в жидкой фазе скорость довольно быстро падает с ростом $1/T$, т.е. с уменьшением температуры. В точке плавления при

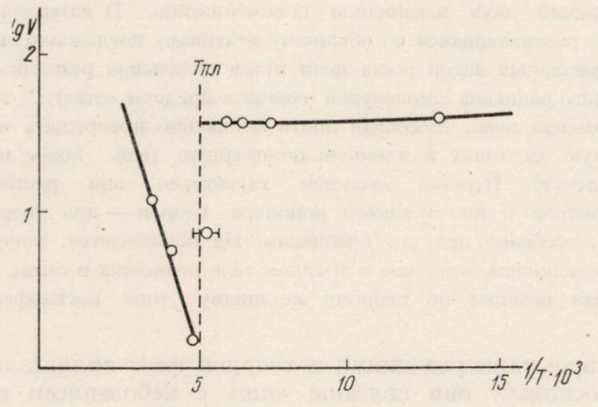


Рис. 1. — Температурная зависимость скорости полимеризации акрилнитрила.

переходе к твердой фазе выход возрастает примерно в 25 раз и далее остается неизменным вплоть до $-196°$. Иными словами, энергия активации составляет примерно $E_{\text{жидк.}} = \dfrac{3\ \text{ккал}}{\text{моль}}$ в жидкой фазе и $E_{\text{тв}} \sim 0$ — в твердой фазе.

Степень точности, с которой сохраняется постоянство скорости реакции в твердой фазе при разных температурах и малых дозах, демонстрируется кривыми рис. 2, где по оси ординат отложен выход, а по оси абсцисс доза, или, что то же, время при данной интенсивности. Можно видеть, что начальные прямолинейные участки кривых практически одинаковы при четырех температурах: —107°, —120°, —140°, —196°C. Предельные концентрации, как видно из рисунка, увеличиваются с ростом температуры.

На рис. 3 слева показаны данные для формальдегида (T пл. $-119°$), причем кружками обозначены результаты Мага [1], а крестиками — полученные в нашем институте. Здесь в точке плавления при переходе к твердой фазе выход растет примерно в 7 раз, энергия активации $E_{\text{жидк.}} = 2{,}3$; $E_{\text{тв.}} = 0$. В опытах с винилацетатом (T пл. $-100°$C) и метилметакрилатом (T пл. $-48°$C), результаты которых приведены на рис. 3 справа; получено: $E_{\text{жидк.}} = 3{,}2$; $E_{\text{тв.}} \sim 0$, причем в точке плавления выход при переходе к твердой фазе не меняется (винилацетат) или даже убывает примерно в 8 раз (метилметакрилат).

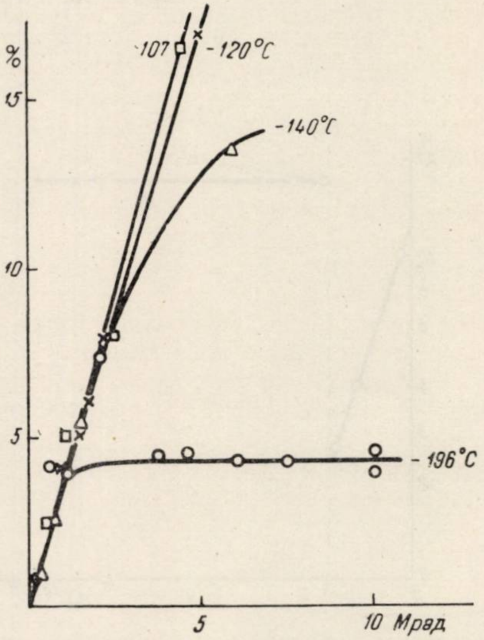


Рис. 2. — Акрилонитрил (твердое состояние). Кинетические кривые зависимости выхода полимера от дозы для температур: 1) ○—196°C, 2) △ —140°C, 3) × —120°C, 4) □ —107°C.

Таким образом, при переходе от жидкой к твердой фазе выход может как сильно возрастать, так и сильно убывать или оставаться неизменным, но, что резко бросается в глаза, — это факт постоянства выхода во всех четырех названных случаях в широком интервале изменения температур в твердой фазе от $-196°$C до точки плавления. Как сказано, в данных опытах использовались относительно малые дозы облучения, отвечающие начальной стадии реакции. При увеличении дозы, когда в жидкой фазе скорость превращения еще оставалась неизменной, т.е. выход продолжал линейно возрастать с дозой, в твердой фазе скорость постепенно уменьшалась до нуля, т.е. наблюдалось «запределивание» выхода при нескольких % превращения, как это показано на рисунке 4, где приведены кинетические кривые выход-доза для акрилнитрила при $-196°$ (твердая фаза) и 0° (жидкость). Отсюда следует, что правильные результаты получаются лишь при сравнении начальных скоростей, т.е. при относительно малых дозах. При больших дозах, когда в твердой фазе уже есть эффект запределивания, выход всегда оказывается большим в жидкой, чем в твердой фазе. Так как запределивание происходит при разных дозах для разных температур, то отсутствие учета этого явления может, естественно, привести к кажущемуся температурному коэффициенту в твердой фазе. Быть может, именно этот факт приводит к некоторому экспериментальному расхождению в отношении сравнения скоростей в жидкой и твердой фазах, а также к различным видам температурной зависимости выхода в твердой фазе у разных авторов.

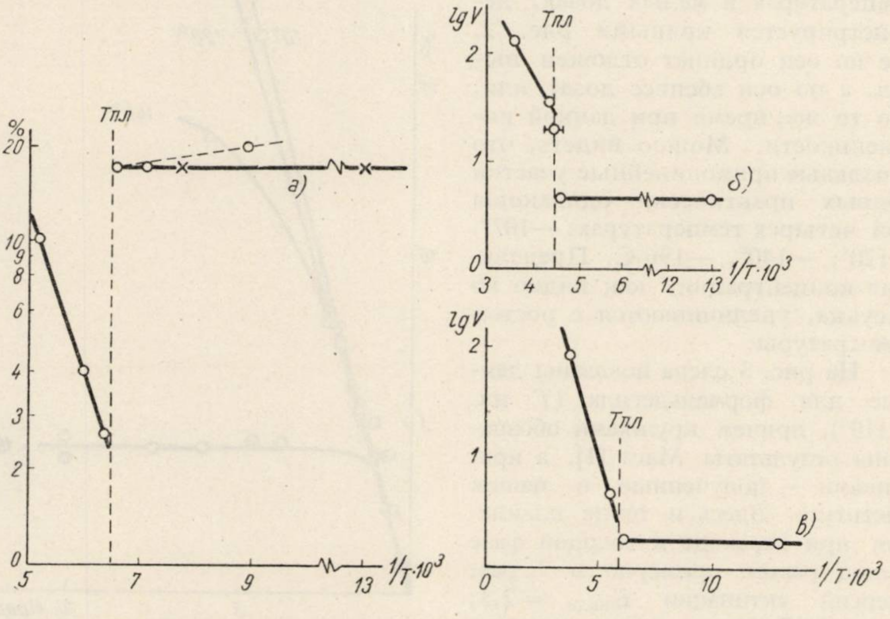


Рис. 3. — Температурная зависимость скорости полимеризации: *а)* формальдегид, *б)* метилметакрилат, *в)* винилацетат.

Иные закономерности были получены при изучении радиационной полимеризации изобутилена (см. рис. 5, справа сверху). Более ярко эти закономерности наблюдались в американских работах Лаутона и др. [2] и Бэрлонта и др. [3] по радиационной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (см. рис. 5 — слева). Несмотря на сильный разброс точек, общий характер зависимости выхода (ось одинат) от температуры (ось абсцисс) совершенно ясен. Мы видим, что в жидком состоянии реакция полимеризации практически не идет, и только примерно с 8° выше точки плавления, начинается сильное убыстрение процесса. В твердой фазе, примерно с 40° и вплоть до —196°C, выход практически одинаков, и лишь в окрестности точки плавления шириной примерно в 20° имеет место сперва незначительное, а затем все более быстрое возрастание скорости с приближением к температуре плавления. Подобную, хотя и гораздо более размазанную картину, мы наблюдаем и для изобутилена. Наконец, у нас был получен и такой случай, когда переход из жидкой фазы в твердую вовсе не влияет на скорость полимеризации, это — фенилацетилен (*T* пл. —40°C), данные для которого показаны на рисунке 5 [4]. Поскольку, однако, этот случай не является типичным, мы исключим его в дальнейшем из обсуждения и остановимся на остальных наблюденных фактах.

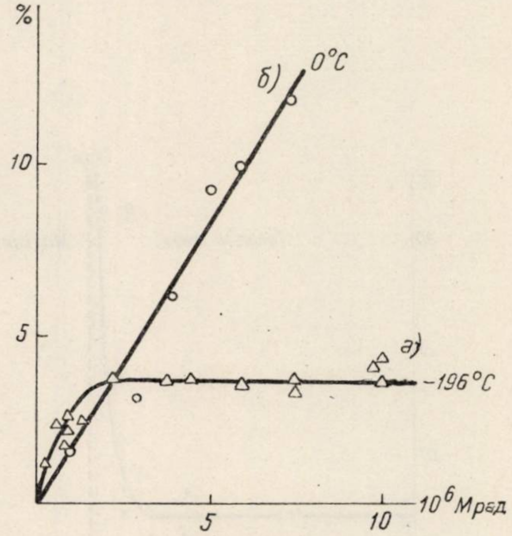


Рис. 4. — Кинетические кривые полимеризации акрилонитрила: *а)* в твердой фазе (—196°C); *б)* в жидкой фазе (0°C).

Первое, что поражает, — это полное отсутствие температурной зависимости скорости реакции в четырех из шести приведенных случаев. Подобное поведение настолько противоречит всем нашим сложившимся представлениям о полимеризации, что заставляет искать каких-то причин. Напрашивается мысль, что реакция, быть может, вовсе не идет в ходе облучения, которое лишь создает замороженные свободные радикалы или ионы, вызывающие затем цепную реакцию полимеризации лишь в момент плавления. Такое предположение позволяет объяснить и удивительный факт запределивания выхода полимеров в твердой фазе при более значительных дозах облучения. Ведь, как мы знаем [5], свободные радикалы накапливаются при облучении твердого тела лишь до некоторой предельной концентрации. Если процесс полимеризации идет при плавлении под действием ранее накопленных ионов или радикалов, явление предельных выходов полимера получает простое истолкование. Следует отметить, однако, что явление запределивания можно также объяснить, исходя из представления о протекании полимеризации в твердой фазе, если предположить, что образующаяся полимерная цепочка разрушает имеющиеся в твердом мономере так называемые заготовки.

Есть ли какие-либо прямые основания для предположения о громадной скорости полимеризации в точке плавления? Да, есть. Уже давно из работ Летορта [6], [7] известно, например, что в точке плавления уксусного альдегида (—123°C) идет бурная его полимеризация в поверхностном слое плавящихся кристаллов со скоростью самого плавления, тогда как в жидкой фазе всего на 2° выше точки плавления или в твердом альдегиде реакция не идет (что было показано с помощью оптических методов). Нечто подобное наблюдалось и для полимеризации масляного альдегида [8], [9].

Полтора года назад в нашем институте Ениколопян показал, что и формальдегид, в присутствии следов катализаторов типа аминов, бурно реагирует в точке плавления с неизмеримо большой скоростью и выходом около 50%, тогда как чуть ниже точки плавления в твердой фазе бурной реакции не наблюдается. В жидкой фазе близ точки плавления реакция идет, но с относительно малой скоростью. Каргин с сотрудниками продемонстрировали наличие огромных скоростей полимеризации в точке плавления и для некоторых мономеров винилового ряда (10—13) — стирола, альфа-метилстирола, изопрена. Эти опыты производились методом совместной конденсации скрещиваемых молекулярных пучков катализатора и мономера на охлаждаемых поверхностях (обеспечивающим молекулярную степень дисперсности катализатора в мономере) и последующего медленного нагрева до температуры плавления. Таким методом Каргину удалось показать, что в ряде случаев реакция полимеризации бурно происходит и значительно ниже температуры плавления — в точках фазовых переходов, например, в точке стеклования. К числу мономеров, полимеризующихся в присутствии мелкодисперсных катализаторов с громадной скоростью при фазовых переходах в твердой фазе, относятся акрилнитрил, метилметакрилат, метилакрилат, акриламид, метакриламид (10—12). Таким образом, для большинства упомянутых выше мономеров, для которых у нас исследовалась радиационная полимеризация, прямо продемонстрировано бурное протекание каталитической полимеризации в точках плавления или фазовых переходов. Трудно допустить, чтобы полученные при облучении твердого полимера свободные радикалы, ионы, сидящие в ловушках электроны и дырки не могли бы осуществить при плав-

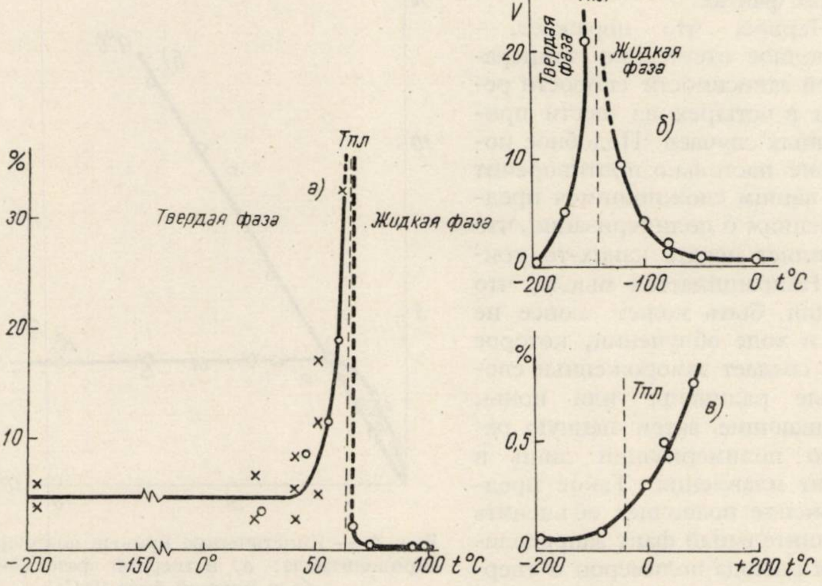


Рис. 5. — Температурная зависимость скорости полимеризации: *а)* гексаметилциклотрисилоксан, *б)* изобутилен, *в)* фенилацетилен.

лении тот же процесс, что и вводимые извне катализаторы. Доводом в пользу такого последствия облучения является, в частности, характер демонстрировавшейся ранее температурной зависимости скорости радиационной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана, где максимум скорости в точке плавления менее высок и более поло́го падает как в сторону низких, так и более высоких температур. Поэтому-то здесь и удалось наблюдать температурную зависимость скорости реакции в твердой фазе вблизи точки плавления, чего нельзя было сделать в рассмотренных выше случаях. Нечто подобное наблюдается, как мы говорили, и для изобутилена.

Вопрос о том, не идет ли полимеризация облученного твердого мономера лишь в результате размораживания, беспокоил, видимо, многих авторов. Так, например, этот вопрос ставил Мага [14]. Однако, он пришел все же к выводу, что это не так и что реакция идет в твердом теле в ходе облучения. В его же лаборатории Безанссоном и Марксом [15] были получены результаты, свидетельствующие, казалось бы, об обратном. Было показано, что если облучать твердый мономер заданной большой дозой облучения D, один раз непрерывно, а другой раз в несколько приемов, производя между облучениями размораживание образца и вновь его замораживая, то при таком облучении «в разбивку» выход полимера оказывается заметно выше. Аналогичный эффект наблюдался у нас для акрилнитрила, для которого мы выше демонстрировали наличие «запределивания» выхода полимера. Однако эти данные не являются однозначным доказательством протекания реакции в момент плавления. Действительно, если запределивание выхода связано с разрушением заготовки при полимеризации в твердой фазе, то при одной и той же дозе при многократном расплавлении будут восстанавливаться заготовки, что и приведет к повышению выхода полимера.

И все же вопрос о том, идет или не идет реакция полимеризации в твердой фазе, отнюдь нельзя считать решенным, хотя многие факты говорят о том, что полимеризация протекает в твердом теле. Между тем, простой опыт может дать ответ — это термографический анализ кривой размораживания облученного при низкой температуре мономера.

К сожалению, мы не успели получить такие сведения и лишь сейчас подготовили эти опыты.

Так или иначе, мы приходим к следующей дилемме.

1) Если окажется, что реакция в твердой фазе не идет и протекает бурно лишь в точке плавления или точке стеклования, то надо будет дать ответы на такие два вопроса:

а) почему скорость радиационной полимеризации в твердом состоянии неизмеримо меньше, чем в жидкой фазе?

б) почему в точке плавления или точке стеклования реакция вдруг приобретает громадную скорость?

2) Если окажется, что наблюдаемые выходы полимеров достигаются в твердой фазе, при низких температурах непосредственно под пучком, то надо объяснить отсутствие температурной зависимости твердофазной полимеризации и опять же объяснить громадную скорость полимеризации в точке фазовых переходов под действием катализаторов.

Продумывая возможные объяснения, мы, к своему удивлению, убедились, что одна и та же гипотеза может объяснить как тот, так и другой варианты, в зависимости от величины одного параметра, которую трудно теоретически установить и которая может принимать разное значение для разных веществ. Таким образом, не исключено, что в разных системах мы можем встретиться как с одним, так и с другим вышеназванными вариантами.

В жидкой фазе энергия активации каждой элементарной реакции, в частности реакции роста цепи полимеризации, зависит от взаимной ориентации сталкивающихся и способных к реакции частиц. Естественно, что лишь столкновения, расположенные в некотором телесном угле вокруг направления наиболее благоприятной ориентации, в основном определяют суммарную скорость реакции, а минимальная энергия активации E будет близка к суммарной энергии активации процесса. Эффективный телесный угол будет, по-видимому, превышать $\frac{1}{100}$, а значит лишь $\frac{1}{100}$ столкновений окажется эффективной.

В твердом мономере, если в нем вращение заморожено и если взаимная ориентация молекул мономера в решетке лежит в пределах указанного телесного угла (так называемая «заготовка»), предэкспонент скорости реакции роста цепи должен был бы оказаться примерно в 100 раз большим, чем в жидкости, энергия же активации, конечно, останется такой же, что и в жидкой фазе, а в большинстве случаев окажется даже большей по причинам, которые ниже будут изложены. Таким образом, высказанная рядом авторов, особенно Летортом, идея «заготовок» не может объяснить наличия малой, а тем более нулевой энергии активации радиационной полимеризации в твердом мономере.

В прошлом году в докладе на симпозиуме по полимерам в Москве один из нас (Н. Н. Семенов) высказал гипотезу [16], [17] о том, что в твердом мономере, особенно при наличии «заготовок», возможно под действием радиации практически мгновенное превращение большой группы мономерных молекул в длинную цепь, в то время как в жидкой фазе реакция роста цепи, в соответствии с обычными представлениями, состоит из множества отдельных разделенных во времени элементарных актов присоединения молекулы мономера к растущему полимерному радикалу или иону.

Спустя 40 лет после работы Христиансена и Крамерса о возможности энергетических цепей в газовых реакциях [18], Н. Н. Семенов применил их идеи к реакциям полимеризации в твердой фазе. Христиансен и Крамерс предполагали, что при реакции молекулы, возбужденной извне или тепловым движением до энергии E, молекулы продуктов несут в себе энергию $E + Q$, где Q — теплота реакции. Эти горячие молекулы продуктов при столкновениях с другими невозбужденными исходными молекулами передают им долю этой энергии, большую E, и таким образом делают их способными к реакции. Таким образом, быстро распространяется энергетическая цепь реакции. Это представление оказалось не соответствующим опытным фактам. Более того, оно оказалось и теоретически невозможным, поскольку молекулы продуктов быстро рассеивают свою энергию при ближайших неблагоприятных для реакции столкновениях. Если же энергия E сосредоточена в виде электронного возбуждения, то оно может перейти в электронное возбуждение молекул продуктов и далее быть передано следующей исходной молекуле лишь при наличии резонансных уровней исходных и конечных молекул, что обычно не имеет места. Поэтому после почти 10-летней борьбы представление об энергетических цепях уступило место представлению о материальных цепях, где активными частицами являются атомы и свободные радикалы. Однако при радиационной полимеризации в твердом теле, по-видимому, складываются условия, где энергетические цепи могут осуществляться. Действительно, при присоединении к полимерному радикалу молекулы мономера в первый момент энергия $E+Q$ сосредоточена, по крайней мере частично, в колебательной энергии концевой активной группы взаимодействующего радикала и при наличии « заготовки» может вызвать следующую реакцию роста цепи прежде, чем энергия $E+Q$ успеет рассеяться, что и обеспечит очень быстрое образование длинной цепи полимеризации. Если энергия E представляет собой электронное возбуждение, то и в этом случае при полимеризации создаются исключительно выгодные условия для передачи этой энергии в ходе роста цепи. Действительно, при элементарной реакции свободного полимерного радикала или иона с ближайшей молекулой мономера одна и та же концевая группа имеется как в исходной частице, так и в продуктах реакции и, следовательно, их электронные уровни идентичны, что обеспечивает возможность резонансной передачи электронного возбуждения. Полимеризацию можно, таким образом, представить себе как осложненное малым перемещением атомов концевой группы движение экситона вдоль мономерной «заготовки». Перемещение границ полимер-мономер будет происходить со скоростью порядка $\sim 10^5$ см/сек. Полимерная цепочка из десятков тысяч молекул мономера будет образовываться за время $\sim 10^{-9}$ сек., т.е. практически мгновенно. Обрыв цепи будет определяться вероятностью бесполезного рассеяния энергии, а инициирование цепи будет определяться скоростью появления возбужденных частиц мономера под действием радиации.

Заметим, что энергия возбуждения, возникающего под действием света или ионизирующего излучения в твердом теле, может мигрировать без рассеяния вдоль связи $C-C$ на довольно большие расстояния, как это следует из опытов различных авторов, в частности проведенных в нашем институте и Институте нефтехимического синтеза. Во многих органических соединениях наблюдалась также и миграция электронов и дырок на сравнительно большие расстояния. Из этого можно заключить, что такого рода миграция, применяемая в нашей гипотезе развития энергетических цепей полимеризации, весьма вероятна, т.к. условия здесь еще более благоприятны, поскольку миграция связана здесь с экзотермическим химическим процессом.

Такова в самых грубых чертах предлагаемая гипотеза. Она просто объясняет, почему в твердом теле под действием радиации может идти реакция с энергией активации, равной нулю.

Однако вопрос о том, сможет ли вообще образовываться в данном твердом мономере полимерная цепочка, связан с дополнительным условием. Поскольку плотность полимера выше, чем плотность мономѐра, средние расстояния между мономерными молекулами в кристалле и мономерными группами в полимерной цепочке должны быть различными. Поэтому при образовании изолированной полимерной цепочки в толще мономерного кристалла необходимо быстро преодолеть силы сцепления. В тех случаях, когда это невозможно, элементарная полимерная цепочка должна получаться с непомерно большими расстояниями между группами, что может сделать ее термодинамически неустойчивой и способной к очень быстрому обратному распаду на составляющие ее мономеры. В этом случае полимеризация окажется невозможной. Но если даже этого нет, все же энергия активации элементарного акта роста цепи окажется повышенной, поскольку активированный комплекс в реакциях присоединения имеет объем, как правило, меньший, чем исходные молекулы, и поэтому к обычной энергии активации прибавится работа против упругих сил кристаллической решетки. Но в таком случае для развития энергетической цепи потребуется передача большей доли энергии, а следовательно, возникает и большая вероятность бесполезного рассеяния выделяемой в каждом акте энергии, а значит и обрыва цепи. Это может привести к практической невозможности развития полимеризации.

Таким образом, в зависимости от природы мономера, свойств его кристаллической решетки, наличия в нем дефектов радиационная полимеризация по механизму энергетических цепей в твердом теле может оказаться возможной или невозможной. В жидкой фазе, где нет никаких препятствий для образования активированного комплекса, энергетическая цепь не может осуществиться вследствие отсутствия «заготовок». Наиболее благоприятные обстоятельства для развития цепи оказываются в точке плавления. Здесь на разделе фаз в тончайшем слое мономерные молекулы обладают свойствами жидкости в смысле отсутствия препятствий для образования активированного комплекса и одновременно сохраняют правильное расположение, присущее твердому кристаллу.

Таким образом, наша гипотеза может объяснить наличие огромных скоростей полимеризации в точке плавления кристаллов. Конечно, не исключена возможность, что такое состояние поверхностного слоя при плавлении может и не осуществляться у тех или иных мономеров, так что не все мономеры обязательно должны обнаруживать указанное явление максимума при расплавлении. Менее ясно, как объяснить большие скорости реакции при переходе от стеклообразного состояния к жидкости в области стеклования, так как пока нет ясного представления, могут ли существовать заготовки в стеклообразном мономере.

Но все же предложенная гипотеза может объяснить большую часть наблюдаемых фактов. Эта гипотеза характеризуется предположением о существовании двух механизмов полимеризации: 1) материальная цепь, развивающаяся по обычному механизму последовательных элементарных актов роста цепи путем отдельных реакций свободного радикала с молекулой (обычное представление); 2) энергетическая цепь, способная почти мгновенно превращать мономерную «заготовку» в длинную полимерную цепочку (новое представление). Первый механизм характерен для растворов мономеров и для жидкого мономера, второй для твердого тела, особенно при его плавлении. Не исключается, конечно, и возможность того, что в твердом теле возможна и очень медленная реакция по первому механизму (типа постэффекта).

Таковы основные представления о характере полимеризации при низких температурах, которые могут быть высказаны на основании ряда экспериментов, в том числе выполненных в Институте химической физики АН СССР и которые проверяются сейчас в дальнейших наших опытах.

Институт химической физики АН СССР, Москва

Представлена в редакцию 17 января 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Chachaty, M. Magat, L. Ter-Minassian, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, серия II, 427 (1960).
2. E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit, J. Polym. Sci., **19**, 455 (1956).
3. W. Burlant, C. Taylor, J. Polym. Sci., **41**, 547 (1959).
4. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, В. Г. Дзантиев, Высокомолекулярные соединения, *2*, 1103 (1960).
5. Н. Н. Семенов, *Доклад в Канаде на XVIII конгрессе по чистой и прикладной химии*, 1961.
6. M. Letort, X. Duval, C. R. Acad. Sci. Paris, **216**, 58 (1943).
7. M. Letort, J. Richard, C. R. Acad. Sci. Paris, **240**, 86 (1955).
8. J. B. Conant, W. R. Peterson, J.A.C.S., **54**, 628 (1932).
9. М. Г. Гоникберг, В. М. Шулин, Б. С. Эльянов, ДАН СССР, **132**, 2 (1960).
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолекулярные соединения, **1**, 265 (1959).
11. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **1**, 1422 (1959).
12. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, серия II, 453 (1960).
13. В. А. Каргин, ДАН СССР, **134**, 1098 (1960).
14. М. Мага, Химия и технология полимеров, *7—8*, 102 (1960).
15. R. Bensanson, R. Marx, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, II, 420 (1960).
16. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, *7—8*, 196 (1960).
17. Э. И. Адирович, ДАН СССР, **136**, 117 (1961).
18. J. A. Christiansen, H. A. Kramers, Zs. Phys. Chem., **104**, 451 (1923).

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG DER THIAZOLE

VON

A. SILBERG, I. SIMITI, M. FARKAS, S. SILBERG und H. MANTSCH

Die vorliegende Arbeit stellt eine Zusammenfassung der in einigen früheren Mitteilungen veröffentlichten Ergebnisse dar, in welchen die Herstellungsmethode der 2-Aryl-4-chlormethyl-thiazole und der 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole angegeben sind.

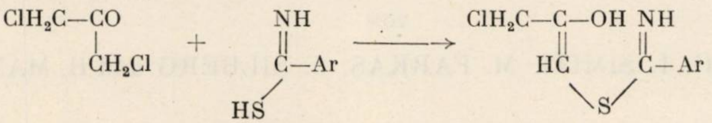
Diese Halogenderivate werden mit Hilfe der Sommeletreaktion in die entsprechenden Aldehyde (2-Aryl-4-formylthiazole bzw. 2-Arylamino-4-formylthiazole) überführt, deren chemisches Verhalten ebenfalls untersucht wird.

Gleichzeitig werden auch die für einige Verbindungen vorgeschlagenen Strukturformeln mit Hilfe der Infrarotspektroskopie geprüft.

Der Beginn der chemischen Untersuchungen der Klasse der Thiazole geht auf das Jahr 1887 zurück, doch macht sich die chemisch-therapeutische Bedeutung der Thiazolderivate erst nach der Entdeckung des Sulfathiazols und später auch des Penicillins geltend und bewirkt eine bedeutende Steigerung des Interesses für die Chemie dieser heterozyklischen Verbindung.

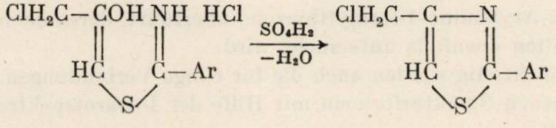
In Anbetracht der Bedeutung des Thiazolrings stützten wir uns sowohl auf einige Literaturangaben als auch auf eigene Beobachtungen u.zw. in dem Sinne, daß die Anwesenheit des Chloratomes [1] oder die der Methylgruppe [2] in dem Molekül einer Verbindung, zur Steigerung der bakteriostatischen Wirkung führt und versuchten einige Thiazolderivate herzustellen, die die genannten Gruppen enthalten.

Zunächst hielten wir die Herstellung der 2-Aryl-4-chlormethylthiazole [3] und einiger 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole [4] als angebracht, u.zw. besonders weil die Halogengruppe leicht durch andere Gruppen ersetzt werden kann. Um die 2-Aryl-4-chlormethylthiazole herzustellen, wandten wir zunächst die in einem Patent [5] angegebene Methode Johnsons zur Erzielung des 2-Phenyl-4-chlormethylthiazols an. Diese Methode besteht in einstündigem Erhitzen von symmetrischem Dichloraceton, mit Thiobenzamid in alkoholischer Lösung. Da die Ergebnisse aber unbefriedigend ausfielen, sowohl was Ausbeute, als auch was Reinheitsgrad selbst des 2-Phenyl-4-chlormethylthiazols anbetrafen, versuchten wir günstigere Versuchsbedingungen zur Herstellung dieser Verbindungen ausfindig zu machen. Zu diesem Zweck wandten wir die von Sprague [6] zur Herstellung von 2-Amino-4-chlormethylthiazol angegebene Methode an, die darin besteht, daß symmetrisches Dichloraceton mit Thioharnstoff in kalter Acetonlösung, also unter milderen Bedingungen kondensiert wird. Beim Kondensieren von Arylthioamiden mit Dichloraceton unter diesen Bedingungen werden nicht die Thiazole, sondern die Chlorhydrate der entsprechenden Imino-Thioäther erhalten:



Ar = Phenyl, *o*-Tolyl, *m*-Tolyl, *p*-Tolyl

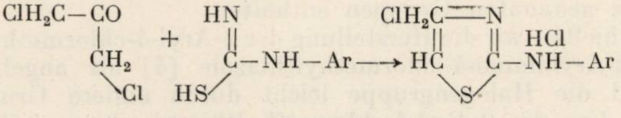
Die erhaltenen Chlorhydrate der Imino-Thioäther konnten dann in einer fast quantitativen Ausbeute durch Behandlung mit konz. H_2SO_4, unter Kühlen in die entsprechenden Thiazole überführt werden; diese Methode wurde von uns in einer früheren Arbeit [7], [8] zur Herstellung von Thiodiazolen angegeben.



Die Chlorhydrate der Imino-Thioäther gehen bei Behandlung mit Alkalien in die entsprechenden Basen über, die stabil sind.

Um 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole herzustellen, versuchten wir Dichloraceton mit N-Arylthioharnstoff in acetonischer oder alkoholischer Lösung unter Erwärmung zu kondensieren und erhielten auf diese Art die Chlorhydrate der entsprechenden Thiazole.

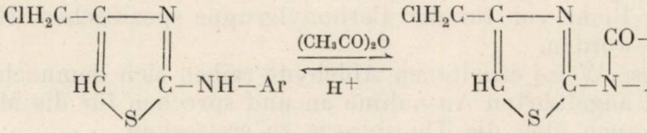
Da die Ausbeuten uns auch in diesem Falle unbefriedigend schienen, versuchten wir diese Kondensierung bei niederer Temperatur auszuführen. Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, daß die N-Arylthioharnstoffe zum Unterschied von den Arylthioamiden unter diesen Bedingungen in zyklische Verbindungen, also in die entsprechenden Chlorhydrate der 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole in fast quantitativer Ausbeute übergehen:



Ar = Phenyl, *p*-Bromphenyl, *p*-Tolyl.

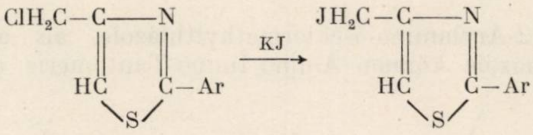
Die Chlorhydrate der 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole können in die entsprechenden Basen, entweder durch Hinzufügen von Ammoniak in die wäßrigen Lösungen der Chlorhydrate, oder durch tropfenweises Hinzufügen von Wasser in ihre alkoholischen Lösungen verwandelt werden.

Sowohl die Basen als auch die Chlorhydrate der 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole geben durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate, welche bei der Hydrolyse mit HCl in die 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole übergehen:



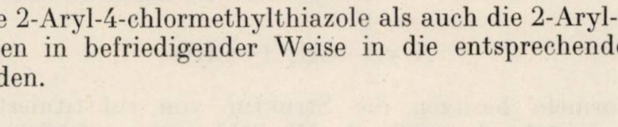
Wir möchten erwähnen, daß wir beim Versuch die Basen mit Acetylchlorid zu acetylieren kein neues Acetylderivat erhalten konnten.

Hervorzuheben ist die Tatsache, daß während die 2-Aryl-4-chlormethylthiazole mit Kaliumjodid in alkoholischer Lösung in die entsprechenden Jodderivate leicht überführt werden können, dieses mit den 2-Arylamino-4-chlormethylthiazolen und ihren Acetylderivaten nicht gelang.

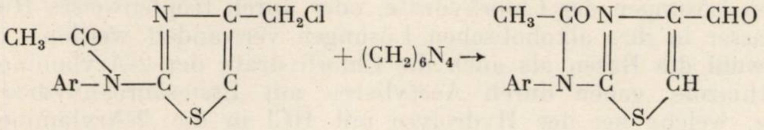


Angyal [9] behauptet, daß das Gebiet der Anwendung der Sommeletreaktion in der Reihe der heterozyklischen Stickstoffverbindungen begrenzt sei, da die Aldehyd-Gruppe nicht in die α- oder γ-Stellung dem (endozyklischen) Stickstoff gegenüber eingeführt werden kann; Ausnahme mache nur das 2-Phenyl-4-formylthiazol. Eingedenk dieser Tatsachen versuchten wir nun diese Halogenderivate [10] in die entsprechenden Aldehyde mit Hilfe der Sommeletreaktion zu überführen.

Sowohl die 2-Aryl-4-chlormethylthiazole als auch die 2-Aryl-4-jodmethylthiazole konnten in befriedigender Weise in die entsprechenden Aldehyde überführt werden.



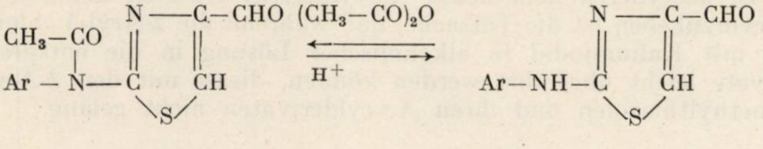
Die 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole als solche, können nicht in die entsprechenden Aldehyde überführt werden, während ihre Acetylderivate, in kurzer Zeit (30—35 Minuten), durch Kochen mit Urotropin (Sommeletreaktion) in 50%iger essigsaurer Lösung fast quantitativ in die Acetylderivate der Aldehyde übergehen.



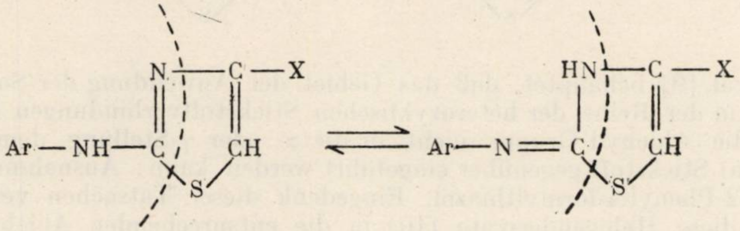
Diese Tatsache spricht für die Ähnlichkeit der Reaktivität dieser beiden Klassen von Halogenderivaten bei der Sommeletreaktion. Sämtliche Aldehyde sind durch eine Reihe von für die Carbonylgruppe spezifischen Reaktionen gekennzeichnet worden.

Die auf diese Weise erhaltenen Aldehyde reihen sich demnach ebenfalls der von Angyal angeführten Ausnahme an und sprechen für die Möglichkeit diese Reaktion auch über die Thiazolserie zu erstrecken.

Die Acetylderivate der 2-Arylamino-4-formylthiazole gehen bei der Hydrolyse mit HCl in die nichtacetylierten Aldehyde über:



Sowohl die 2-Arylamino-4-chlormethylthiazole, als auch die 2-Arylamino-4-formylthiazole können Amino-Imino-Tautomerie aufweisen:



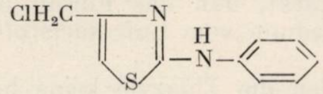
Thiazol-Form Thiazolon-Form

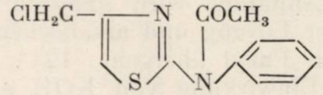
$$X = -CH_2Cl - CHO$$

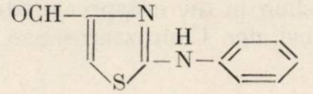
Beide Formeln besitzen die Struktur von substituierten zyklischen Amidinen. Es besteht demnach die Möglichkeit zwei Serien von Derivaten zu erhalten. Dennoch ist es uns nur gelungen ein einziges Chlorhydrat und ein einziges Acetylderivat zu erzielen.

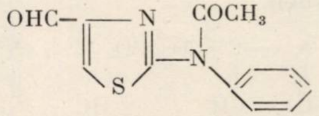
Chromatographisch konnten wir für das 2-Phenylamino-4-chlormethyltiazol und das 2-Phenylamino-4-formylthiazol in polaren Lösungsmitteln zwei Verbindungen feststellen, während wir in nichtpolaren Lösungsmitteln eine einzige Verbindung nachweisen konnten, woraufhin wir annehmen, daß die Amino-Imino-Tautomerie, im Falle dieser beiden Verbindungen, von der Polarität des Lösungsmittels beeinflußt wird.

Um das eventuelle Vorhandensein einer Tautomerie zwischen der Thiazol- und der Thiazolon-Form festzustellen, wurden die Infrarotspektren in Nujol folgender Verbindungen untersucht:





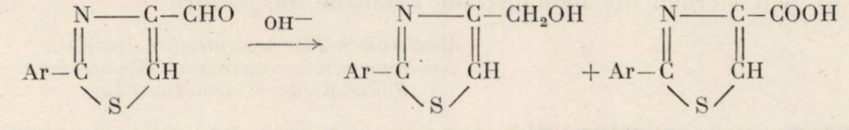




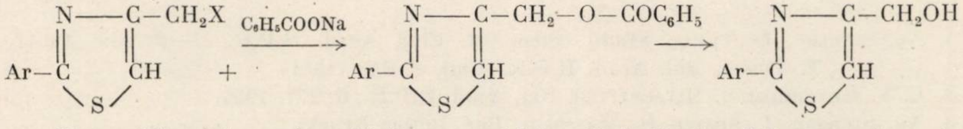
Vergleicht man die Spektren dieser Verbindungen mit denen des 2-Phenyl-4-formylthiazols, so bemerkt man eine große Ähnlichkeit der Banden im Bereich von 1350—1600 cm^{-1}, was darauf schließen läßt, daß die wahrscheinlichste Form für diese Verbindungen in festem Zustande die Thiazol-Form ist.

Im Falle der Acetylderivate zeigt die Abwesenheit der exozyklischen C=N—Banden (über 1630 cm^{-1}) [11], daß die Acetylgruppe sehr wahrscheinlich an den exozyklischen Stickstoff gebunden ist. Übrigens werden wir auf die Tautomerie dieser Verbindungen in einer späteren Arbeit noch einmal zurückkommen.

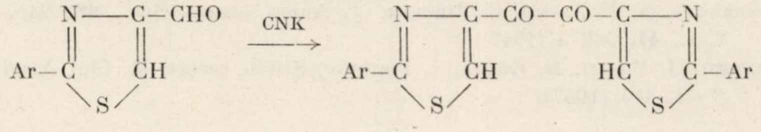
Da die 2-Aryl-4-formylthiazole eine reine aromatische Struktur besitzen, schien es uns interessant, dieselben in Analogie mit dem Benzaldehyd einer Reihe von Reaktionen zu unterwerfen. Bei dieser Gelegenheit stellten wir fest, daß diese sich bei den oxydativen-reduktiven Reaktionen (Cannizzarosche Reaktion) normal verhalten und in die entsprechende Säure und den entsprechenden Alkohol übergehen.



Die entsprechenden Alkohole wurden auch durch Spaltung der durch Kondensieren von Halogenderivaten mit Natriumbenzoat erzielten Benzoylderivate erhalten:



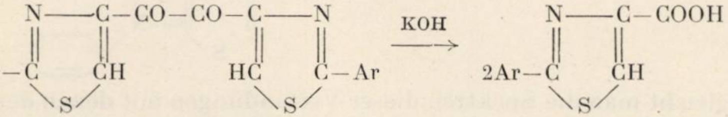
Unter Einwirkung von Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung gehen sie nicht in die Thiazoine sondern in die entsprechenden Thiazyle über:



so daß sie sich also in ihrem Verhalten vom Benzaldehyd unterscheiden. Obwohl wir keine Thiazoine erhalten konnten, sind wir doch der Meinung, daß sich ursprünglich diese bilden und leicht zu Thiazylen oxydiert werden.

Diese Annahme wird dadurch gestärkt, daß das Furoin in wäßrig-alkoholischer Lösung und alkalischem Medium vom Luftsauerstoff oxydiert wird und in Furyl übergeht [12].

Unter Einwirkung von KOH erleiden die Thiazyle keine benzylische Transposition, sondern spalten sich und gehen in die entsprechenden Säuren über, die identisch sind, mit denen, die bei der Cannizzaroschen Reaktion erhalten werden.



Auch von diesem Standpunkte aus verhalten sich diese Verbindungen im Vergleich zum Benzyl anomal. Ähnliche an 2-Arylamino-4-formylthiazol ausgeführte Versuche (Cannizzarosche Reaktion und benzoinische Kondensierung) führten bis jetzt noch zu keinen entscheidenden Ergebnissen.

Die Struktur der Thiazyle wurde mit Hilfe der Infrarotspektroskopie überprüft, wobei eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Thiazyl und Benzyl beobachtet werden konnte [13].

Weiterhin möchten wir auch erwähnen, daß mit Hilfe der Azlaktone [(2-Aryl)-4-Thiazolyl] β-*d*, 1α-Alanine erhalten worden sind [14]. Wir sahen die Herstellung dieser Aminosäuren als notwendig an, da sie vielleicht von biologischem Interesse sein könnten, weil sie nämlich als Verbindungen betrachtet werden können, die in ihrem Molekül sowohl eine vitagene, als auch eine avitagene Komponente enthalten.

Zur Zeit werden die biologischen Versuche ausgeführt.

Medizinisch-Pharmazeutisches Institut,
Laboratorium für organische Chemie der
Fakultät für Pharmazie, Cluj

Eingegangen am 1. November 1961

LITERATUR

1. Al. Silberg, D. Tefas, Studii cercet. şt. Cluj, Acad. R.P.R., *1—2*, 239 (1951); T. Turcu, Bul. Acad. R.P.R., Cluj, *2*, 243 (1951).
2. C. V. Gheorghiu u. Mitarbeiter, Bul. Acad. R.P.R., **6**. 277, 1954.
3. Al. Silberg, I. Simiti, H. Mantsch, Ber. (unter Druck).
4. I. Simiti, M. Farkas, S. Silberg, Sesiunea ştiinţifică I.M.F. Bukarest, 1961.
5. P. B. Johnson, Amer. Pat. 2 014 498, C. **1936**, I, 1114.
6. I. M. Sprague, A. H. Land, C. Ziegler, J. Amer. chem. Soc., **68,** 2155 (1946); C.A., **41,** 960 a (1947).
7. Al. Silberg, I. Simiti, N. Cosma, I. Proinov, Studii cercet. şt. Cluj, Acad. R.P.R., *3—4*, 315 (1957).

8. AL. SILBERG, I. SIMITI, Studii cercetări şt. Cluj, Acad. R.P.R., *2*, 313 (1959).
9. S. I. ANGYAL, Org. Reactions, *8*, 202 (1954).
10. M. M. SOMMELET, Compt. rend., **157,** 852 (1913).
11. Л. Ж. БЕЛЛАМИ, *Инфракрасные спектры молекул.* Moskau, 1957, S. 314.
12. E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem., **211,** 221 (1882).
13. R. S. RASMUSSEN, W. D. TUNNICLIFF, R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc., **71,** 1068 (1949).
14. AL. SILBERG, I. SIMITI, H. MANTSCH, Studii cercet. şt. Cluj, Acad. R.P.R. (unter Druck).

К ВОПРОСУ ОБ ИНГИБИТОРНОМ ДЕЙСТВИИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

К. СИМИОНЕСКУ
ЧЛЕН-КОРР. АКАДЕМИИ РНР

Исследуется ингибирующее действие некоторых природных и синтетических антиокислителей на процессы окислительной деструкции целлюлозы в результате вырожденных цепных реакций.

Приводятся экспериментальные доводы для случая некоторых фотохимических процессов и фенольных ингибиторов. Делаются выводы, касающиеся торможения лигнификации растительных тканей и ограждения целлюлозы от окислительных отщеплений.

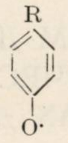
Теория нестационарных цепных процессов, разработанная Н. Н. Семеновым, позволяет объяснить медленно развивающиеся процессы, которые сопутствуют окислению органических веществ, а также особенности многочисленных ингибиторов, применяющихся для подавления таких процессов.

В недавно вышедшем труде « Торможение процессов окисления жиров » [1] Н. М. Эмануэль и Ю. Н. Лясковская обобщают важнейшие физико-химические аспекты окислительной деструкции жиров и объясняют одновременно на основе теории вырожденно-разветвленных цепных процессов, созданной Н. Н. Семеновым, действие ингибиторов (антиокислителей и синергетиков) в реакциях окисления.

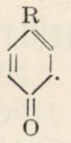
Впрочем Н. М. Эмануэль [2] развил в этом направлении теорию макроскопических стадий, протекающих последовательно во времени, представление, из которого следует возможность различного действия ингибиторов на отдельные стадии макроскопических процессов, соответственно способность антиокислителя подавлять одну стадию реакции, но быть инертным в другой.

С такой теоретической позиции можно объяснить и некоторое частное поведение целлюлозы в растениях или в технических изделиях (техническая целлюлоза, бумага) в присутствии антиокислителей. В данном сообщении мы коснемся только фотохимических процессов и ингибиторов фенольного типа.

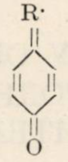
I. Известно, что фенолы содержат лабильный водород, отщепляющийся в процессе подавления окислительных реакций с образованием фенокси-радикала, который может существовать в трех формах:



I



II



III

Такой радикал со слабой активностью не способен продолжать цепную реакцию, он дезактивируется путем димеризации или реакции с другим радикалом цепи.

Обозначая молекулу ингибиторов фенольного типа через InH, где H — водород, в результате отщепления которого остается свободный электрон, можно изобразить в общем виде активность фенольных антиокислителей следующим образом:

$InH + R\dot{O}_2$ (или $\dot{R}$) $\rightarrow RO_2H + I\dot{n}$ (или $RH + I\dot{n}$), где $I\dot{n}$ может быть I, II, III и т.д.,

$$I\dot{n} + I\dot{n} \rightarrow In - In$$

или при помощи другого радикала:

$$I\dot{n} + R\dot{O}_2 \rightarrow InRO_2; \qquad I\dot{n} + \dot{R} \rightarrow InR.$$

$R\dot{O}_2$ происходит из процесса цепного окисления органического вещества R—H по схеме:

$RH + O_2 \rightarrow \dot{R} + H\dot{O}_2$ инициирование цепи,

$\dot{R} + O_2 \rightarrow R\dot{O}_2$
$R\dot{O}_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}$ } рост цепи,

$R\dot{O}_2 + R\dot{O}_2 \rightarrow ROOR + O_2$ обрыв цепи,

$ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$ вырожденное разветвление цепи.

Иногда радикалы некоторых ингибиторов могут реагировать с RH, вновь образуя радикал $\dot{R}$

$$I\dot{n} + RH \rightarrow InH + \dot{R}.$$

Механизм вышеуказанных реакций представляет, однако, общую и несовершенную картину действия ингибиторов фенольного типа в качестве антиокислителей. Многочисленные факторы, среди которых следует отметить размеры заместителя фенольного ядра, характер действия и т.д., усложняют как химическое представление, так и кинетические расчеты. По мнению К. Э. Бузэра и Г. С. Хэммонда [3], первая стадия механизма реакции ингибирования фенолами состоит не в образовании фенокси-радикалов, а комплекса между молекулой фенола и радикалом $R\dot{O}_2$

$$R\dot{O}_2 + InH \rightleftarrows [InHRO_2]^{\cdot},$$

который реагирует далее следующим образом:

$$[InHRO_2]^{\cdot} + R\dot{O}_2 \rightarrow ROOH + RO_2In.$$

Такой механизм не в состоянии объяснить ни образования продуктов типа In—In и их производных, ни активности простых и сложных фенольных эфиров.

II. Синтез целлюлозы и полисахаридов в растении является результатом сложного фотохимического процесса, в котором цепной радикальный механизм играет существенную роль. Вопрос фотосинтеза затрагивался в многочисленных сообщениях, представленных на V Съезде биохимиков, состоявшемся в Москве [4]—[10], где предлагались некоторые схемы, выражающие «филиацию между главнейшими первичными метаболитами, образующимися при фотосинтетическом восстановлении и дыхательных оксидациях», а также соотношения между механизмом фотосинтеза и клеточными оксидациями [4].

Безусловно, на цепной механизм окислительных реакций, происходящих в растении, влияют производные, содержащие фенольные группы (антиокислители), что выражается полным подавлением или значительным замедлением некоторых процессов. Установлено, например, наличие в растительных тканях пирокатехиновых производных таннидов, дигидрокофеиновой кислоты, токофероля и других природных антиокислителей.

Согласно некоторым предварительным данным, следует, что такие фенольные производные являются своего рода тормозом процесса лигнификации тканей и что, во всяком случае, указанный механизм реакции подавления окислительных процессов находит свое применение и в этой области. Для демонстрации этого положения приведем следующие экспериментальные доводы и исследовательские направления:

1) защитное действие, оказываемое природными антиокислителями на целлюлозу;

2) прекращение снижения процентного содержания целлюлозы в случае принудительных лигнификаций при помощи природных и синтетических антиокислителей;

3) прекращение фотохимической деструкции технической целлюлозы при помощи фенольных антиокислителей.

1. В таблице 1 приведено некоторое соответствие между процентным содержанием целлюлозы и содержанием таннидов в древесине (стволе) и коре в том смысле, что большее содержание целлюлозы и меньшее содержание лигнина зависят от количества таннидов.

Таблица 1

Изменение содержания целлюлозы и лигнина в зависимости от количества таннидов

Порода древесины	Содержание целлюлозы (за вычетом пентозанов) в %	Лигнина в %	Таннидов в %	Веществ, экстрагируемых горячей водой, в %	Веществ, экстрагируемых горячей водой (за вычетом таннидов)	Литература
Дуб (древесина)	33,84	24,19	6,2	—	3,35	[11]
Дуб (древесина)	35,0	20,67	8,7	—	3,26	[11]
Ель (кора)	14,30	27,44	11,0	27,91	—	[13]
Сосна (кора)	16,43	43,63	7,8	14,20	—	[11,12]

Однако, необходимо проследить это явление на большом числе пород древесины с одновременным установлением природы таннидов для того, чтобы с достоверностью утверждать, что последние способствуют появлению повышенного содержания целлюлозы в древесине, задерживая до некоторого предела процесс лигнификации.

2. Подобное действие торможения повышения процентного содержания лигнина в растениях за счет уменьшения количества целлюлозы наблюдалось нами путем введения ряда природных и синтетических антиокислителей в ткани, подвергавшиеся принудительной лигнификации, вызванной путем искусственного заражения растения раком типа Crown Gall (C.G.) [14]—[17]. Одновременно мы показали на примере различных стволов пихты, тополя, бука, сливового дерева, имеющих наплывы, вызванные Melampsorella cerastu, Bacterium tumefaciens или другими злокачественными агентами, что раковые ткани сильно лигнифицированы и что содержание целлюлозы в опухоли ниже, а элементарный состав целлюлозы показывает заниженный процент углерода [18]—[20].

Таким образом, для сливового дерева с наплывом типа C. G. наблюдалось снижение содержания целлюлозы на 17,94, соответственно повышение содержания лигнина на 19,16% в опухолевой зоне, по сравнению со здоровой древесиной [21]. В сущности, здесь происходит настоящая деструкция целлюлозы в сильно окисленной среде опухоли, способствующей реакциям образования лигнина. Определение окислительно-восстановительного потенциала в здоровой ткани Solanum licopersicum, по сравнению с опухолевой, показало большую восстановительную способность здоровой ткани. Присутствие свободных радикалов в реакциях клеточного обмена, особая роль окислительно-восстановительных ферментов в развитии опухолей привели естественно к изучению применения нетоксичных ингибиторов для подавления ферментативных процессов в опухолевых клетках. Значительные результаты, полученные Н. М. Эмануэлем и сотрудниками [22]—[28] в разработке и экспериментальном подтверждении концепции об аналогии, существующей между процессами, происходящими в опухолевых клетках, и нестационарными химическими процессами типа окислительных цепных разветвленных реакций, оказались полезными и для наших работ по изучению растительных опухолей типа C. G., что привело и нас к применению антиокислителей для подавления таких опухолей.

Таблица 2

Подавление процесса лигнификации при помощи различных антиокислителей (П.О)

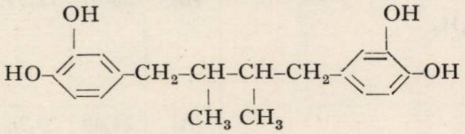
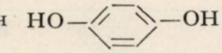
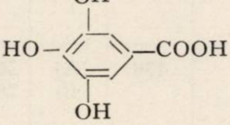
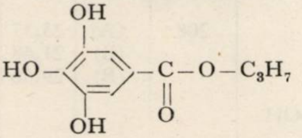
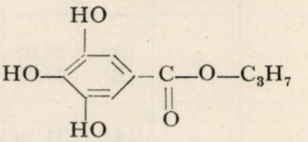
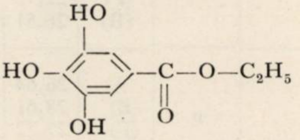
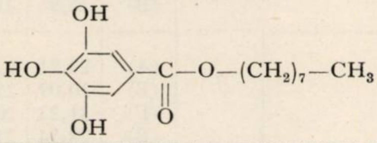
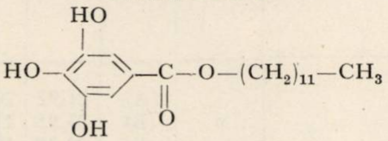
Концентрация антиокислителя	Название и строение антиокислителя	Относительная эффективность П.О. по отношению к минеральным маслам [1]	Метод обработки опухоли *)	Лигнина в опухоли в % (l_1)	Лигнина над опухолью (здоровая ткань) в % (l_2)	(l_1-l_2)
0,1%	Нордигидрогвояретовая к-та 	208	(А)	23,37	20,93	2,44
			(Б)	21,68	18,84	2,84
			(В)	29,56	20,83	8,73
0,2%	»	»	(А)	28,05	20,35	7,70
			(В)	27,12	20,58	6,54
0,1%	Гидрохинон 	8	(А)	31,14	27,58	3,56
			(Б)	22,26	20,84	1,42
			(Г)	22,75	18,80	3,95
			(В)	26,51	20,11	6,40
0,2%	»	»	(А)	26,64	25,66	0,98
			(Б)	28,61	20,67	7,94
			(Г)	27,72	19,49	8,23
			(В)	28,11	20,21	7,90
0,5%	»	»	(Б)	28,06	22,83	5,23
			(В)	25,96	21,13	4,83
0,1%	Галловая кислота 	7	(А)	23,81	22,37	1,44
			(Б)	30,09	21,13	8,96
			(Г)	31,23	20,36	10,87
			(В)	28,54	21,05	7,49
0,2%	»	»	(А)	21,92	20,37	1,55
			(Б)	23,95	21,02	2,93
			(Г)	29,38	19,38	10,00
			(В)	28,72	20,53	8,19
0,5%	»	»	(А)	22,14	20,00	2,14
			(Г)	26,90	18,19	8,71
			(В)	27,71	21,33	6,38

Таблица 2 *(продолжение)*

Концентрация антиокислителя	Название и строение антиокислителя	Относительная эффективность П.О. по отношению к минеральным маслам [1]	Метод обработки опухоли ¹)	Лигнина в опухоли в % (l_1)	Лигнина над опухолью (здоровая ткань) в % (l_2)	(l_1—l_2)
0,1%	Пропилгаллат 	—	(А) (Б) (В)	28,76 23,81 28,67	22,46 18,89 22,59	6,30 4,92 6,08
0,2%	Пропилгаллат 		(А) (Б) (В)	22,49 21,96 29,60	20,76 18,66 21,82	1,77 3,30 7,78
0,1%	Этилгаллат 	165	(В)	28,92	20,56	8,36
0,2%	»	»	(В)	27,51	20,30	7,21
0,05%	Октилгаллат 	—	(А) (В)	32,87 28,26	28,67 21,61	4,20 6,65
0,05%	Додецилгаллат 	138	(А) (В)	26,81 28,33	20,75 21,83	6,06 6,50

*) Примечание. Заглавными буквами обозначают следующие методы обработки растения:

(А) — Тампонирование образовавшейся опухоли раствором антиокислителя.

(Б) — Предварительная обработка растения антиокислителем через корневую систему до заражения раком, с последующей обработкой антиокислителем через корневую систему растения после заражения раком.

(В) — Инъекция в опухоль.

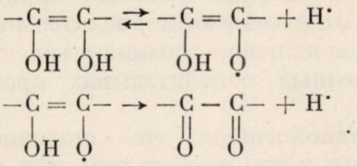
(Г) — Обработка растения антиокислителем начата после предварительного его заражения раком.

В таблице 2 даны результаты, полученные нами в процессе подавления лигнификации в искусственно вызванных опухолях Bacterium tumefaciens на томатах, применяя различные пути введения и концентрации противоокислителя. Тампонирование растения начинали спустя двое суток после заражения Bacterium tumefaciens и продолжали 140 суток; предварительная подготовка корня была начата за 24 часа до заражения, а обработка — спустя 48 часов после заражения. Наконец, инъекции начинали спустя 30 суток после введения туморального (канцерогенного) агента и повторяли через каждые десять дней в течение 140 суток.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что некоторые антиокислители проявляют благоприятное действие, способствующее замедлению или полному торможению процесса развития опухоли C. G. (лигнификации), соответственно блокировке окислительных реакций, приводящих к снижению содержания целлюлозы в больной части растения с соответственным повышением содержания лигнина. Таблица позволяет найти наилучшие дозы ингибиторов, их соответствующую активность, а также соответствующий метод введения их в поврежденное растение.

Интересные результаты были получены, применяя раствор токоферола в присутствии синергетиков (лимонной, аскорбиновой, щавелевой кислот). В этих условиях периодическим тампонированием опухолевой части можно изменить направление действия окислительно-восстановительных ферментов в желаемую сторону.

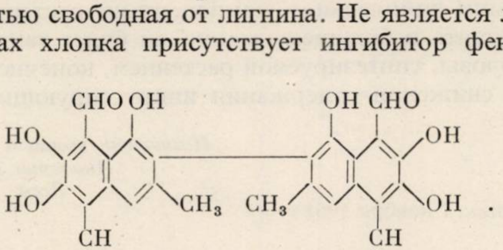
Предполагают, что синергетики окисляются аналогично фенолам. Так, например, аскорбиновая кислота окисляется в присутствии фенольных антиокислителей и свободных радикалов в две стадии [1]:



$$-\underset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}=\underset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}- \rightleftarrows -\underset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}=\underset{\underset{\cdot}{\mathrm{O}}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}- + \mathrm{H}^{\cdot}$$

$$-\underset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}=\underset{\underset{\cdot}{\mathrm{O}}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}- \rightarrow -\underset{\mathrm{O}}{\underset{\|}{\mathrm{C}}}-\underset{\mathrm{O}}{\underset{\|}{\mathrm{C}}}- + \mathrm{H}^{\cdot}\,.$$

Наконец, известно, что в коробочках хлопка биосинтезом образуется целлюлоза, полностью свободная от лигнина. Не является ли это следствием того, что в семенах хлопка присутствует ингибитор фенольного типа — госсиполь?



Наши опыты, проведенные с целью искусственного получения опухолей C. G. в растениях, содержащих природные антиокислители, как например, Gossypium herbaceum, Sesamum indicum L. и Fagopyrum sagittatum, не дали положительных результатов, откуда мы сделали вывод, что природные ингибиторы, так же как и синтетические, тормозят такие окислительные процессы, которые приводят к принудительной лигнификации и, вследствие этого, к заниженному процентному содержанию целлюлозы.

3. Фотохимическая деструкция целлюлозы для искусственного волокна (Ц.И.В.) и фильтровальной бумаги (Ф.Б.) под влиянием ультрафиолетового излучения, полученного при помощи УФ-лампы типа Ганау (330—750 ммк), полностью прекращена путем смачивания целлюлозного материала соответственно 10%-ным спиртовым раствором гидрохинона (ГХ) и водным раствором галловой кислоты (ГК) [29]—[31], что можно проследить на примере таблицы 3.

Таблица 3

Подавление фотохимической деструкции целлюлозы при помощи ингибиторов

Продолжительность излучения (в часах)	Ц. И. В.				Ф. Б.			
	альфа-целлюлозы в %		медное число		альфа-целлюлозы в %		медное число	
	стандарт	обработка Г.Х.	стандарт	обработка Г.Х.	стандарт	обработка Г.Х.	стандарт	обработка Г.Х.
0	89,15	89,10	1,63	1,96	83,42	83,44	2,80	2,99
3	85,43	89,02	1,85	1,97	70,11	84,27	2,97	2,80
6	81,34	88,46	2,09	1,96	62,13	83,20	3,20	2,79
9	81,22	88,67	2,07	1,96	60,60	83,40	3,62	2,79

III. Теоретические и опытные доводы, приведенные выше, привели нас к выводу о том, что отдельные антиокислительные вещества эффективны in vivo и in vitro в случае их использования в качестве агента, предохраняющего целлюлозу, в цепных окислительных процессах, способствующих деструкции последней.

Можно считать установленным, что « старение » целлюлозы является окислительным процессом и что открыт путь для снижения лигнификации тканей с целью достижения некоторого благоприятного равновесного состояния между главными химическими компонентами растений.

Следует установить в будущем, можно ли будет таким путем повысить содержание целлюлозы, синтезируемой растением, конечно, до определенных пределов, за счет снижения содержания инкрустирующих веществ.

Институт химии « Петру Пони »
Академии РНР
Яссы

Представлена в редакцию 7 ноября 1961 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. ЭМАНУЭЛЬ, Ю. Н. ЛЯСКОВСКАЯ, *Торможение процессов окисления жиров*. Пищепромиздат, Москва, 1961.
2. Н. М. ЭМАНУЭЛЬ, ДАН СССР, **95**, 687 (1954).
3. К. Э. БУЗЭР, Г. С. ХЭММОНД, цитировано из [1], стр. 160.

4. A. Moyce, *Les produits de la fixation de CO_2 par végétaux. Relations entre la photosynthèse et la respiration.* Symposium VI, reprint no. 112. Vth Congress Biochemistry, Moscow, 1961.
5. J. A. Bassham, M. Calvin, *The way of CO_2 in plant photosynthesis.* Symposium VI, reprint no. 48, Moscow, 1961.
6. D. Arnon, *Photosynthetic phosphorylation and a unified concept of photosynthesis.* Symposium VI, reprint no. 211, Moscow, 1961.
7. R. Wurmser, *Photochimie de la chlorophylle et mécanisme de la photosynthèse.* Symposium VI, reprint no. 111, Moscow, 1961.
8. H. Gaffron, *Conjunction of photochemical and enzymatic stages in plant and bacterial photosynthesis.* Symposium VI, reprint no. 186, Moscow, 1961.
9. J. H. C. Smith, *Chlorophyll formation and photosynthesis.* Symposium VI, reprint no. 73, Moscow, 1961.
10. C. S. Franch, D. C. Fork, *Two primary photochemical reactions in photosynthesis driven by different pigments.* Symposium VI, reprint no. 73, Moscow, 1961.
11. Н. И. Никитин, *Химия древесины*, Изд. АН СССР, Москва, 1951, стр. 377—378, 380.
12. S. I. Vanin, *Studiul lemnului*, Editura tehnică, Bucureşti, 1953, p. 84—85.
13. В. М. Никитин, *Химия древесины и целлюлозы.* Гослесбумиздат, М.-Л., 1960, стр. 414.
14. Cr. Simionescu, E. Calistru, N. Simionescu, N. Hrihorov, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., (1961).
15. Cr. Simionescu, Buletinul I.P.I., **5 (9)**, *3—4*, 155—164 (1959).
16. Cr. Simionescu, E. Calistru, N. Simionescu, Revue de chimie, Acad. R.P.R., **6**, *2*, 235 (1961).
17. К. Симионеску, *Исследования в области подавления процессов развити растительных опухолей (Crown Gall)*. ДАН СССР 143, *1*.
18. Cr. Simionescu, M. Grigoraş, A. Cernătescu, St. Grigoraş, Buletinul I.P.I. **2 (6)**, *1—2*, 115—122 (1956).
19. Cr. Simionsecu, M. Grigoraş, Paperi ja Puu, **39**, *5*, 283 (1957).
20. Cr. Simionescu, Buletinul I.P.I., **5 (9)**, *3—4* 155 (1959).
21. Cr. Simionescu, N. Simionescu, Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 2 (1961).
22. Н. М. Эмануэль и сотр., ДАН СССР, **121**, *1*, 141 (1958).
23. — ДАН СССР, **124**, *5*, 1157 (1959).
24. — ДАН СССР, **125**, *5*, 441 (1959).
25. — ДАН СССР, **125**, *5*, 1148 (1959).
26. — ДАН СССР, **130**, *1*, 221 (1960).
27. — ДАН СССР, **130**, *2*, 453 (1960).
28. N. M. Emanuel, *Specific inhibition of redox-enzymes by inhibitors for free-radical processes.* Vth International Congress of Biochemistry, Moscow, 110 (1961).
29. Cr. Simionescu, E. Poppel, Studii și cercetări, Acad. R.P.R., Iași, **4**, 257 (1953).
30. — Studii și cercetări, Acad. R.P.R., Iași, **3—4**, 153 (1954).
31. Cr. Simionescu, E. Poppel, Gh. Rozmarin, Celuloză și Hîrtie, **11** (1961).

Herrn Professor
ILIE G. MURGULESCU
zum 60. Geburtstag gewidmet

BEITRÄGE ZUM KOMPLEXCHEMISCHEN VERHALTEN DES KUPFERS

DIE SYSTEME $CuCl_2$, $CuBr_2$/METHYLAMIN, DIMETHYLAMIN, TRIMETHYLAMIN, ÄTHYLAMIN

VON

A. SIMON, H. HAMANN *) und F. ARNOLD
(Dresden)

Es werden die Zustandsdiagramme der Systeme $CuCl_2$ bzw. $CuBr_2$/Methyl-Äthyl-Dimethyl-Trimethylamin aufgenommen und erörtert.

Die in vielen Fällen eintretende irreversible Zersetzung der Dikomplexe kann nach näherer Untersuchung auf den Zerfall der Kupfer (II)-halogenide in Kupfer(I)-Salz und atomares Chlor zurückgeführt werden. Für diese Umsetzung der Ammoniakate und Methylaminkomplexe wird ein Reaktionsschema aufgestellt.

Unter Hinzuziehung von Bildungswärmen, kritischen Radienverhältnissen, Molvolumina und Dipolmomenten wird die Komplexbeständigkeit und -bildungstendenz in Abhängigkeit vom Liganden und vom Kupfersalzanion diskutiert, wobei im Vergleich zu den analogen Lithiumhalogenidaminkomplexen als Hauptmerkmal die starke polarisierende Wirkung des Kupfer (II)-Kations und eine gewisse Sonderstellung der Äthylaminkomplexe erkennbar ist.

Das Auftreten gebrochener Ligandenzahlen weist auf das Vorhandensein mehrkerniger Komplexe hin und erschwert die Anwendung von für einkernige Komplexe entwickelten Ansätzen, weshalb auch die Zusammenhänge zwischen Elektronenwol-

---

*) Die ausführlichen Ergebnisse sind in der Dissertation H. Hamann, TH Dresden 1957 enthalten.

kensymmetrie bei 3 d^9-Besetzung und Komplexbildung auf die vorliegenden Verbindungen nicht ohne weiteres übertragen werden können.

Die bei den Ammoniakaten nicht bekannten unter einer Ligandenzahl von 2 liegenden Komplexe werden bei den $CuBr_2$-Aminen aufgefunden. Der Grund hierfür wird in der gegenüber den Di-Ammoniakaten niedrigeren Zerfallstemperatur dieser Aminkomplexe erkannt. Bei letzteren wird die Temperatur des Beginns der oxydativen Einwirkung des Kupfer(II)-Ions nicht erreicht.

1. EINLEITUNG

Bei Untersuchungen zur Entwicklung von Farbfiltern für die Raman-Spektroskopie sind von uns umfangreiche Arbeiten an Kupferkomplexsalzen ausgeführt worden [1], [2], [3].

Im Rahmen der Dissertation H. Hamann [4] wurde eine Vielzahl solcher Verbindungen hergestellt und optisch sowie tensieudiometrisch untersucht. An Kupfersalzen gelangten dabei Halogenide, Sulfate, Nitrate, Acetate und Hydroxyde zum Einsatz. Als Liganden wurden einwertige und mehrwertige Amine, Aminosäuren sowie deren Derivate verwendet. Von diesen Substanzen wurden viele von uns erstmalig dargestellt.

Die im folgenden zu beschreibenden Untersuchungen stellen nur eine Auswahl der in der Dissertation H. Hamann [4] ausführlich beschriebenen Versuche und Ergebnisse dar. Wir beschränken uns hier auf die Mitteilung einiger tensieudiometrischer Arbeiten an den Systemen Cu(II)-Salz/organische Amine.

2. DIE TENSIEUDIOMETRISCHEN VERSUCHE

a) VORBEMERKUNGEN

Für diese Untersuchungen kamen nur die Komplexe von $CuCl_2$ und $CuBr_2$ in Frage. Die Anwendung von Kupfersulfaten scheiterte einmal an der Schwierigkeit, diese zu entwässern [14], sowie — ausgehend von den Ammoniakaten der Sulfate — daran, daß deren Abbau-Produkte nicht mehr mit organischen Aminen reagierten. Deshalb ist auch die von Simon und Glauner [5] nach W. Biltz [6] und Bonnefoi [7] bei Lithiumsalzen angewandte Methode der Gitteraufweitung hier nicht mit Erfolg durchführbar gewesen. Bei der Gewinnung von wasserfreiem $Cu(NO_3)_2$, die direkt ohne Zersetzung nicht möglich ist, trat bei der Herstellung über die Ammoniakate Verglimmung ein (genaueres siehe H. Hamann [4]), während im System Kupferperchlorat-Amin beim Abbau Detonation erfolgte. Das System CuJ_2/Amin zeigte beim Abbau sofort irreversiblen Zerfall, während das CuF_2 nicht ohne Zersetzung wasserfrei herzustellen war.

Die einzigen tensieudiometrischen Messungen an solchen Systemen wurden von Ephraim und Linn [8] ausgeführt. Diese Autoren ließen zur Herstellung der Komplexe gasförmiges Methylamin auf die als wasserfreie Salze vorliegenden Halogenide $CuCl_2$ und $CuBr_2$ einwirken und erhielten dabei ein Tetramin, welches nur 3,37 Mol Amin aufwies. Wir konnten zeigen, daß bei diesem Darstellungsverfahren mit wechselnder Strömungsgeschwindigkeit des Methylamins infolge der damit verbundenen mehr oder weniger starken Erwärmung der Substanz verschiedene Produkte, bei schnellem Überleiten sogar Cu(I)-Verbindungen entstehen. Ein von uns unter Beachtung entsprechender Vorsichtsmaßregeln dargestelltes Tetramonomethylamin hatte einen Amingehalt von 3,98 Mol. Deshalb muß man annehmen, daß die von Ephraim und Linn präparierten Aminkomplexe keine definierte Zusammensetzung besaßen.

b) HERSTELLUNG DER KOMPLEXE

Eine bestimmte Kupfersalzmenge (etwa 2—3 g) wird in das Reaktionsgefäß eingefüllt und nach Abschmelzen zusammen mit dem Gefäß gewogen. $CuBr_2$ kommt als wasserfreie analysenreine Substanz zur Verwendung und kann direkt bedampft werden. $CuCl_2$ wird als Dihydrat eingewogen, welches man dann durch Erhitzen im Wasserbad im Hochvakuum innerhalb einiger Stunden quantitativ entwässert (Kontrolle durch Wägung). Das verwendete $CuCl_2$ hatte praktisch theoretische Zusammensetzung. Eine Zersetzung beim Entwässern erfolgte nicht; denn das abgespaltene Gas wird von H_2SO_4 restlos aufgenommen. Anschließend wird eine Ampulle mit mindestens 12 Mol Amin/Mol Kupfersalz in einer geeigneten Zertrümmerungsapparatur, wie sie z.B. von Simon und Glauner [5] beschrieben wird, in das Tensieudiometer eingebracht und nach Evakuieren der Apparatur zertrümmert. Es erfolgt rasche Aufnahme des Gases in meist starker exothermer Reaktion durch das Kupfersalz. Die Masse bläht sich dabei um ein Mehrfaches ihres ursprünglichen Volumens auf und färbt sich blau. Man läßt dann das jeweilige Amin zunächst bei Zimmertemperatur bis zur Erreichung von Atmosphärendruck, der sich durch langsames Verdampfen des Amins nach und nach einstellt, einwirken, wodurch meist völliges Durchreagieren erreicht wird. Dann bringt man das Substanzgefäß langsam auf die Temperatur der Kältemischung aus CO_2/Alkohol (—78,5°C) und läßt über Nacht stehen. In dieser Zeit destilliert das gesamte Amin auf die Substanz und bedeckt diese als Flüssigkeit. Durch wiederholtes Erwärmen des Komplexes zusammen mit der überstehenden Flüssigkeit und erneutem Kondensieren des Amins reagiert in allen Fällen das Kupfersalz völlig durch. Mittels des Simonschen Kryostaten*), der die Einstellung und Konstanthaltung jeder beliebigen Temperatur zwischen 0 und —80°C gestattet, werden jetzt die jeweiligen Zersetzungstemperaturen für 20 mmHg Druck (isobarer Abbau) aufgesucht und das Gleichgewicht eingestellt. Die Temperatur des Beginns des Abbaus wurde stets so gewählt, daß sich der Druck des überschüssigen Amins an freier Oberfläche auf 25 mmHg einstellt *). Das überschüssige Amin wird dann durch Abpumpen oder Absorption mit H_2SO_4 entfernt.

---

*) Der hier verwendete Kryostat war aus Eisen aufgebaut und wesentlich größer im Volumen als die früher beschriebenen [9], [10], [11], [12]. Durch den Einsatz von Piatherm als Wärmeisolator konnte erreicht werden, daß z.B. bei der Verwendung von Ammoniak als Siedeflüssigkeit bei —78°C diese erst nach 4 Tagen nachgefüllt werden mußte.

c) MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zunächst sei zum besseren Verständnis der später angeführten Beschreibung der Abbauvorgänge einiges über die in den meisten Fällen am Schluß jedes Abbaus auftretende irreversible Zersetzung gesagt, die daran zu erkennen war, daß die entstehenden Gase nicht mehr vollständig von Schwefelsäure absorbiert wurden. Diese Erscheinung wurde bereits von Biltz [13] an den Kupferdiammoniakaten beobachtet. Er stellte fest, daß sich selbst unter schonendsten Bedingungen diese Ammoniakate reversibel nicht weiter abbauen lassen, sondern daß dabei ein weißes Sublimat auftritt. Biltz selbst sagte nichts über die Natur und Menge dieses Sublimates. Die gleiche Beobachtung konnten wir bei unseren Versuchen am System $CuCl_2/CH_3NH_2$ machen, weshalb wir diese Vorgänge genauer untersuchten und dazu auch die Versuche von Biltz [13] wiederholten. Aus einer Analyse des bei der Zersetzung entstehenden Gases, Rückstandes und Sublimates läßt sich für die irreversible Zersetzung der Ammoniakate folgender Reaktionsmechanismus ableiten:

$$6\,Cu(NH_3)_2Cl_2 \rightarrow 3Cu_2Cl_2 + NH_3 + 6\,NH_4Cl + N_2.$$

Diese Bruttogleichung läßt sich weiter aufgliedern:

$$6\,CuCl_2 \rightarrow 3\,Cu_2Cl_2 + 6\,Cl$$

$$6\,Cl + 2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 6\,HCl$$

$$6\,HCl + 6\,NH_3 \rightarrow 6\,NH_4Cl.$$

Die analogen Untersuchungen am $Cu(CH_3NH_2)_2Cl_2$ zeigten, daß die Zersetzungsreaktionen hier komplizierter verlaufen. Eine Elementaranalyse des Sublimates ergab, daß es in der Hauptsache aus Methylaminhydrochlorid bestand. Da es uns nicht gelang, das bei der Zersetzung unter 20 mmHg entstehende Gasgemisch spektralanalytisch zu bestimmen, führten wir den Abbau unter Atmosphärendruck aus und beobachteten als Durchschnittswert aus mehreren Versuchen folgende Gaszusammensetzung:

8%	ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Äthylen)
74%	Methan
18%	Stickstoff.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich durch verschiedene Formelschemen mit mehr oder weniger guter Übereinstimmung wiedergeben. Vor allen Dingen bereitet eine quantitative Erklärung des Äthylengehaltes

---

*) Wegen der geringen Löslichkeit der Kupfer-Aminkomplexe im überschüssigen freien Amin war dies immer realisierbar.

Schwierigkeiten. Als die wahrscheinlichsten sehen wir dabei die folgenden Zersetzungsvorgänge an:

$$2\ Cu(CH_3NH_2)_2Cl_2 \rightarrow Cu_2Cl_2 + 2\ CH_3NH_3Cl + 2\ CH_4 + N_2\,.$$

Auch hier fungiert atomares Cl als wirksames Agens:

$$CH_3NH_2 + Cl \rightarrow (CH_3NH) + HCl$$

$$HCl + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3NH_3Cl$$

$$(CH_3NH) \rightarrow CH_4 + \tfrac{1}{2}\ N_2\,.$$

Als Quelle für das entstandene Äthylen kommt am ehesten das Methylaminhydrochlorid in Frage, welches ja bekanntlich beim längeren Erhitzen in brennbare wasserunlösliche Gase zerfällt:

$$2\ CH_3NH_3Cl \rightarrow C_2H_4 + 2\ NH_4Cl\,.$$

Es ist anzunehmen, daß die Zersetzung in den nicht im einzelnen darauf untersuchten anderen von Biltz bzw. von uns abgebauten Systemen in ähnlicher Weise erfolgt. So wurde zwar nur im System $CuCl_2/CH_3NH_2$ ein Sublimat festgestellt; 1-wertiges Kupfer bildet sich aber, wie wir nachweisen konnten, in jedem Falle. Offenbar liegt bei den anderen Verbindungen der Sublimationspunkt der Aminhydrochloride zu hoch.

In den folgenden Tabellen 1 bis 7 und Bildern 1 bis 7 werden die tensieudiometrischen Versuche wiedergegeben. Es handelt sich um die folgenden Systeme:

$CuCl_2$/Methylamin	$CuBr_2$/Methylamin
$CuCl_2$/Äthylamin	$CuBr_2$/Äthylamin
$CuCl_2$/Dimethylamin	$CuBr_2$/Dimethylamin
$CuCl_2$/Trimethylamin	

Zwischen $CuBr_2$ und Trimethylamin trat unter den o.a. Bedingungen keine Komplexbildung ein.

System $CuCl_2$/Methylamin (Tabelle 1 und Bild 1)

Aus dem Diagramm sieht man, daß maximal 7 Mole Amin gebunden werden. Das Heptamin zerfällt zwischen −65°C und −52°C unter dauerndem Temperaturanstieg zum Hexamin, letzteres weiter in das Tetramin, wobei sich eine starke Löslichkeit des Hexamins im Tetramin dokumentiert. Zwischen dem Tetramin und dem $3\frac{1}{3}$-Amin geht der Zerfall isotherm ohne wesentliche Bildung von festen Lösungen vor sich. Die Beständigkeitsgrenze des $3\frac{1}{3}$-Amins, das auch bei den Ammoniakaten des Kupfers besonders hervortritt, liegt zwischen 11°C und 58°C. Das $3\frac{1}{3}$-Amin geht wiederum in einer ausgeprägten Treppenstufe in das Diamin über, welches sich oberhalb 68°C in der oben beschriebenen Form irreversibel zersetzt. Ein Pentamin existiert nicht.

System $CuCl_2$/Äthylamin (Tabelle 2 und Bild 2)

In diesem System ist noch ein Oktamin nachweisbar, das bei −39°C isotherm in ein Hexamin und dieses wiederum isotherm bei einer geringen gegenseitigen Löslichkeit zwischen Hexamin und Pentamin in letzteres zerfällt. Aus dem Diagramm läßt sich eben-

Tabelle 1

System $CuCl_2$/Methylamin

Nr.	Druck	Summe	Temperatur	Nr.	Druck	Summe	Temperatur
1	23		−64,5	23	19,5		−40,5
2	23		−64,5	24	22,5		−44,5
3	23		−64,5	25	20,0	526,6	−30,5
4	23		−64,5	26	20,4		+ 5,2
5	23	115	−64,5	27	18,8		+11
6	21		−64,5	28	20,0		+11
7	21		−64,5	29	19,4		+11
8	21		−64,5	30	21,0	626,2	+11
9	21		−64,5	31	22,2		+12
10	21	225	−64,5	32	19,4		+58
11	20,4		−64,5	33	22,8		+58
12	20,0		−64,5	34	21,5		+58
13	19,8		−64,5	35	23,8	735,9	+58
14	19,4		−64	36	22,0		+58
15	20,4	325	−63,5	37	21,0		+68
16	20,0		−63	38	20,5		+68
17	19,8		−61,5	39	19,8		+68
18	20,0		−58,5	40	19,0	838,2	+69
19	20,0		−52,5	41	24,2		+110*)
20	20,2	425	−51,5	42—			
21	20,4		−45,5	44	53,1		+250*)
22	19,2		−50,5			**915,5**	

*) Vorgang irreversibel.

falls eine gewisse Löslichkeit zwischen Pentamin und Tetramin ablesen. Das Tetramin wird in das $3\frac{1}{3}$-Amin abgebaut. Die weitere Isobare deutet wiederum auf feste Lösungen zwischen dem $3\frac{1}{3}$-Amin und einem Triamin hin, welches in der Hauptsache isotherm bei geringer Löslichkeit im Diamin in dieses zerfällt. Von hier ab läßt sich eine isobare Einstellung von 20 mmHg nur unter ständiger Temperatursteigerung erreichen, bis bei 250°C keine Dampfphase mehr auftritt, obgleich noch nahezu $\frac{1}{3}$ Mol Amin im Bodenkörper vorhanden sein müßte. Da aber bei der Temperatursteigerung sich oberhalb 60°C eine irreversible Zersetzung bemerkbar macht, sind Amine niedererer Molzahl als 2 nicht mehr nachweisbar. Der Endkörper dürfte neben Kupferchloriden noch feste Aminhydrochloride enthalten.

System $CuCl_2$/Dimethylamin (Tabelle 3 und Bild 3)

In diesem System zeigt die Isobare ein Tetramin, das über feste Lösungen in ein $3\frac{1}{3}$-Amin übergeht, welches seinerseits wiederum unter Mischkristallbildung ein Diamin aufbaut, das etwa von −5°C an zunächst über ein großes Temperaturintervall unter Bildung von festen Lösungen reversibel abgebaut wird, um dann ab etwa 60°C irreversibel zu zerfallen, und von 70°C an eine braune Flüssigkeit zu bilden.

Das Reaktionsgefäß mit einer Einwaage von 2,0001 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ war nach dem Abbau bezogen auf $CuCl_2$ um 0,4086 g schwerer. Die Tatsache, daß diese Gewichtszunahme nur 80% der nach dem oben für Diamine angeführten Zersetzungsschema zu erwartenden Menge ausmacht, steht im Einklang mit dem Befund, daß die Zersetzung des Diamins zu Beginn noch nicht irreversibel ist.

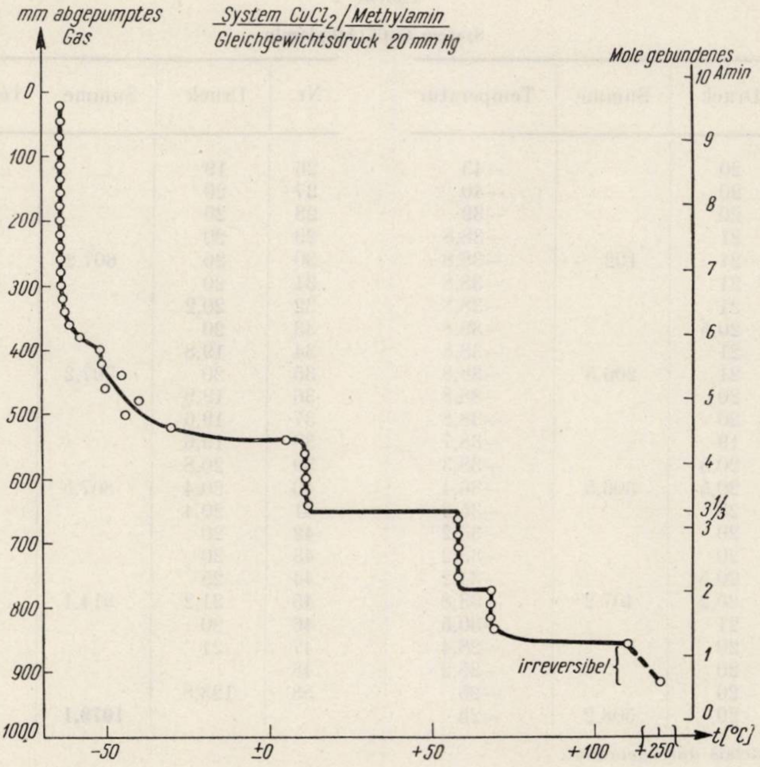


Bild 1

System CuCl$_2$/Trimethylamin (Tabelle 4 und Bild 4)

Die Abbaukurve zeigt nur verschwommene Stufen. Erst beim $3\frac{1}{3}$-Amin beginnt eine nennenswerte Bindung des Trimethylamins. Für das Diamin und auch für das Monoamin ergeben sich deutlich Existenzgebiete. Dieser Umstand ist im Hinblick auf das Monoamin besonders bemerkenswert. Wir werden später darauf noch näher eingehen. Selbst bei einer Temperatursteigerung auf 250°C ist noch kein völliger Zerfall festzustellen. Keine der angedeuteten Verbindungen hat eine einheitliche Zerfallstemperatur, es bestehen also große Gebiete fester Lösungen. Die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes bezogen auf die Ausgangsmenge an CuCl$_2$ betrug nach dem Erhitzen auf 250°C 0,43 g. Eine vollständige Zersetzung im Sinne des für das Diamin aufgestellten Reaktionsschemas hätte 0,7 g ergeben müssen. Daraus folgt, daß oberhalb von etwa 70°C beginnend eine irreversible Zersetzung außerhalb des angegebenen Schemas ebenfalls abläuft.

System CuBr$_2$/Methylamin (Tabelle 5 und Bild 5)

Neben einem Heptamin ist ein Hexamin angedeutet, das isotherm in ein Pentamin zerfällt. Von hier ab wird das Abbaudiagramm unübersichtlich. Ein Tetramin und ein

Tabelle 2

System $CuCl_2$/Äthylamin

Nr.	Druck	Summe	Temperatur
1	20		−43
2	20		−40
3	20		−39
4	21		−38,8
5	21	102	−38,8
6	21		−38,8
7	21		−38,8
8	20,5		−38,8
9	21		−38,8
10	21	206,5	−38,8
11	20		−38,8
12	20		−38,8
13	19		−38,7
14	20,5		−38,3
15	20,5	306,5	−36,4
16	20		−35,2
17	20		−35,2
18	20		−35,2
19	20,5		−34,2
20	20,2	407,2	−33,8
21	21		−30,5
22	20		−28,4
23	20		−25,2
24	20		−25
25	20	508,2	−25
26	19		−25
27	20		−23
28	20		−20
29	20		−18,5
30	20	607,2	−18,5
31	20		−18,5
32	20,2		−18,5
33	20		−18,5
34	19,8		−18,5
35	20	707,2	− 8,5
36	19,9		− 3
37	19,6		+ 2
38	19,6		+ 2
39	20,8		+ 2,5
40	20,4	807,5	+ 3
41	20,4		+ 3
42	20		+ 7
43	20		+30
44	25		+47
45	21,2	914,1	+78
46	20		+88
47	21		+95
48— 53	123,8		*)
		1079,1	

*) Relais durchgebrannt.

Tabelle 3

System $CuCl_2$/Dimethylamin

Nr.	Druck	Summe	Temperatur
1	20,6		−51,5
2	20,0		−51,5
3	20,2		−51,5
4	22,0		−50,5
5	20,0	102,8	−50,0
6	20,0		−50,0
7	19,9		−49,5
8	19,9		−49,5
9	22,0		−46,5
10	20,8	205,4	−46,5
11	19,2		−46,5
12	22,8		−42,5
13	20,3		−42,4
14	20,3		−40,7
15	20,1	308,1	−38,5
16	19,0		−37,0
17	20,2		−31,0
18	20,7		−22,0
19	20,1		−18,5
20	31,2	419,3	−18,5
21	19,3		−12,5
22	20,5		−12,0
23	19,3		− 5,5
24	20,0		+ 8,5
25	19,5	517,9	+23,0
26	20,0		+40,0
27	22,0		+70,0*)
28	21,0		+90,0
29	20,4		+115
30	17,0		+240
		618,3	

*) Substanz braun und flüssig.

Bild 2

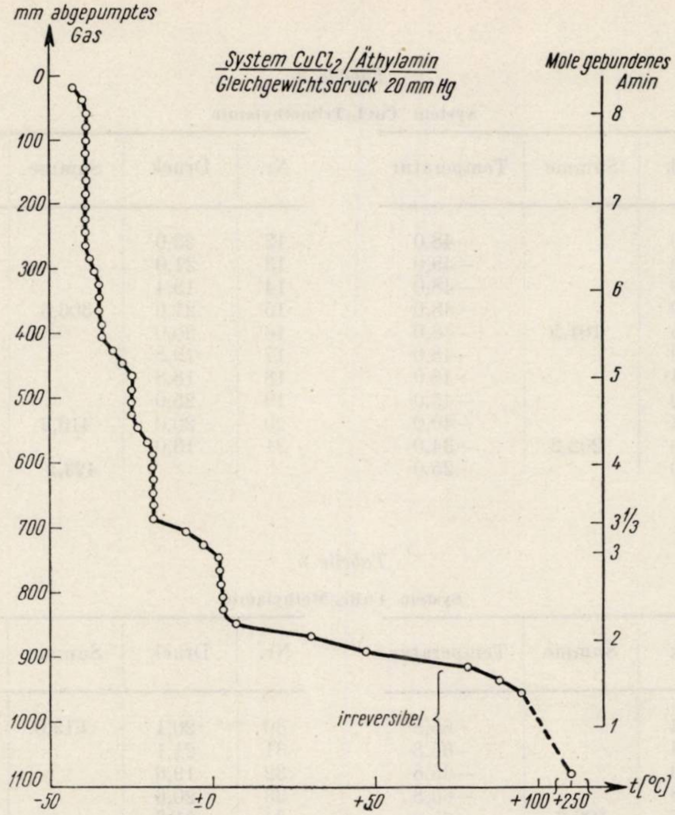

mm abgepumptes Gas
System CuCl₂/Äthylamin
Gleichgewichtsdruck 20 mm Hg
Mole gebundenes Amin
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
8
7
6
5
4
3⅓
3
2
1
irreversibel
-50
±0
+50
+100
+250
t[°C]

Bild 3

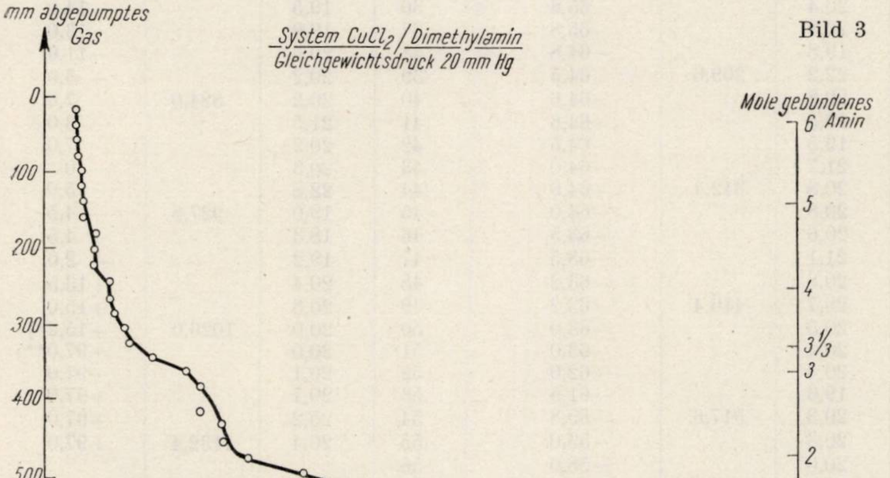

mm abgepumptes Gas
System CuCl₂/Dimethylamin
Gleichgewichtsdruck 20 mm Hg
Mole gebundenes Amin
0
100
200
300
400
500
600
6
5
4
3⅓
3
2
1
0
irreversibel
-50
±0
+50
+100
+240
t[°C]

Tabelle 4

System $CuCl_2$/Trimethylamin

Nr.	Druck	Summe	Temperatur	Nr.	Druck	Summe	Temperatur
1	21,0		−48,0	12	22,0		−20,0
2	21,0		−49,0	13	21,0		−16,0
3	20,0		−48,0	14	19,4		+10
4	20,0		−48,0	15	21,0	306,6	+17
5	19,5	101,5	−48,0	16	20,0		+25
6	21,0		−48,0	17	19,8		+28
7	19,4		−48,0	18	18,8		+50
8	19,0		−45,0	19	25,0		+68
9	20,3		−40,0	20	20,0	410,2	+98
10	21,0	202,2	−34,0	21	13,0		+240
11	21,0		−25,0			**423,2**	

Tabelle 5

System $CuBr_2$/Methylamin

Nr.	Druck	Summe	Temperatur	Nr.	Druck	Summe	Temperatur
1	22,4		−65,8	30	20,1	619,0	−48,5
2	21,4		−65,8	31	21,1		−38,0
3	20,9		−65,8	32	19,6		−27,8
4	20,8		−65,8	33	20,6		−20,0
5	20,7	106,2	−65,8	34	21,8		−15,0
6	20,7		−65,8	35	21,7	723,8	−14,0
7	20,4		−65,8	36	19,5		−14,0
8	20,3		−65,8	37	19,9		−13,0
9	19,8		−64,8	38	20,6		−11,6
10	22,2	209,6	−64,5	39	20,2		− 3,0
11	20,8		−64,6	40	20,2	824,0	− 7,6
12	19,8		−64,6	41	21,5		− 3,0
13	19,5		−64,5	42	20,2		− 7,0
14	21,7		−64,0	43	20,3		− 0
15	20,8	312,4	−64,0	44	22,8		− 5,0
16	20,8		−64,0	45	19,0	927,8	− 4,5
17	20,6		−63,5	46	18,3		− 4,5
18	21,1		−63,5	47	19,2		+ 2,0
19	20,8		−63,2	48	20,4		+13,5
20	20,7	416,4	−63,2	49	20,3		+15,0
21	20,5		−63,0	50	20,0	1026,0	+15,2*)
22	20,4		−63,0	51	20,0		+97,0**)
23	20,4		−62,0	52	20,1		+97,0
24	19,6		−61,5	53	20,7		+97,0
25	20,3	517,6	−59,8	54	25,2		+97,0
26	20,3		−59,0	55	20,4	1132,4	+97,0
27	20,0		−58,0	56 –			
28	19,0		−54,5	67	234,2		
29	22,0		−50,5			**1366,6**	

*) Substanz himmelblau.

**) Irr.

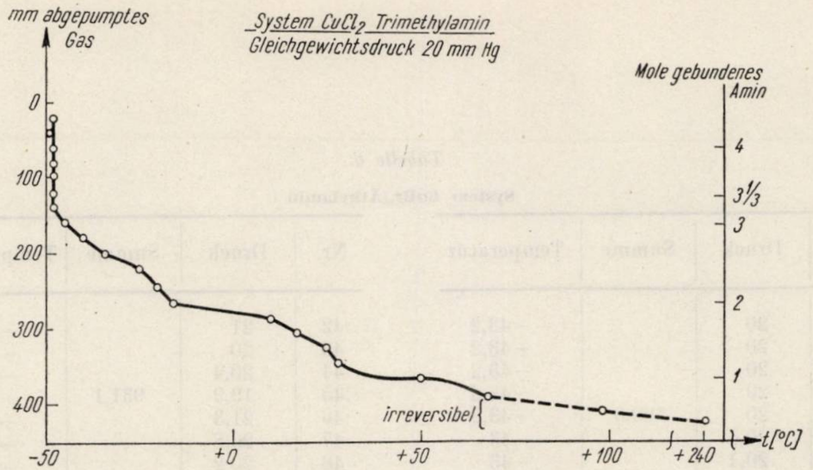

mm abgepumptes Gas
System CuCl$_2$ Trimethylamin
Gleichgewichtsdruck 20 mm Hg
Mole gebundenes Amin
0
100
200
300
400
4
3⅓
3
2
1
irreversibel
-50
+0
+50
+100
+240
t[°C]

Bild 4

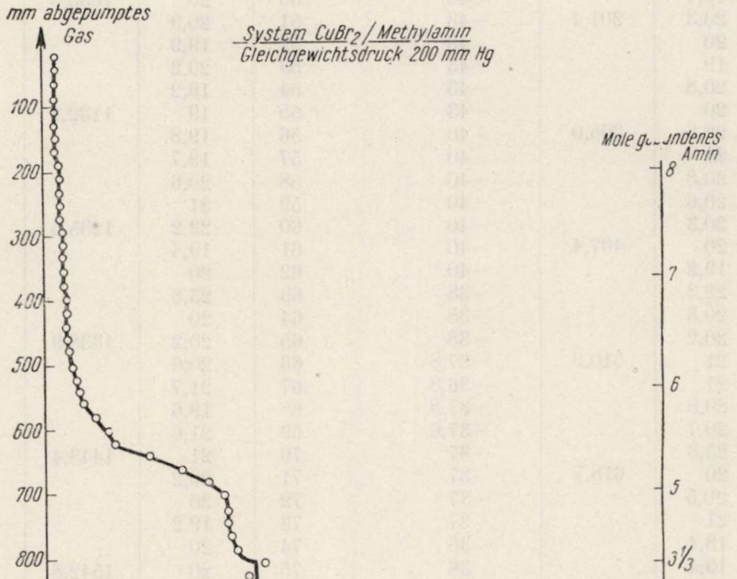

mm abgepumptes Gas
System CuBr$_2$/Methylamin
Gleichgewichtsdruck 200 mm Hg
Mole gebundenes Amin
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
400
8
7
6
5
3⅓
3
2
1
0
z.T. irreversibel
-50
±0
+50
+100
+250
t[°C]

Bild 5

Tabelle 6

System $CuBr_2$/Äthylamin

Nr.	Druck	Summe	Temperatur	Nr.	Druck	Summe	Temperatur
1	20		−43,2	42	21		−34
2	20		−43,2	43	20		−32
3	20		−43,2	44	20,4		−29,5
4	20		−43,2	45	19,9	931,1	−28
5	20	100,0	−43,2	46	21,3		−26
6	20,5		−43	47	20,8		−24,5
7	20,4		−43	48	20,2		−24
8	20,4		−43	49	19,6		−23
9	19,8		−43	50	20	1033,0	−22
10	20,3	201,4	−43	51	20,9		−20
11	20		−43	52	19,9		−19
12	19		−43	53	20,2		−18
13	20,8		−43	54	19,2		−16,5
14	20		−43	55	19	1132,2	−15,5
15	22,8	305,0	−40	56	19,8		−12
16	21		−40	57	19,7		− 6,5
17	20,8		−40	58	20,6		+ 6
18	20,6		−40	59	21		+10
19	20,3		−40	60	22,2	1235,5	+ 8
20	20	407,4	−40	61	19,4		+ 9
21	19,2		−40	62	20		+ 7
22	22,3		−38	63	23,8		+ 8,5
23	20,8		−38	64	20		+36
24	20,2		−38	65	20,2	1338,9	+44
25	21	510,9	−37,8	66	20,6		+46
26	21		−36,8	67	21,7		+46
27	20,8		−37,8	68	19,6		+46
28	20,7		−37,6	69	21,6		+46
29	25,3		−37	70	21	1443,4	+48
30	20	618,7	−37	71	20,2		+48
31	20,5		−37	72	20		+50
32	21		−37	73	19,2		+50
33	19,4		−36	74	20		+53
34	19,4		−36	75	20	1542,8	+63
35	19,8	718,8	−36	76	19,5		+63
36	20,7		−35,8	77	19,8		+66
37	22		−35,8	78	21,5		+77
38	24		−35,8	79	20		+90 *)
39	22,2		−35,5	80	19,6		+103
40	21,8	829,5	−35,5	81	19		+240
41	19,3		−35,5			**1662,2**	

*) braune Fl.

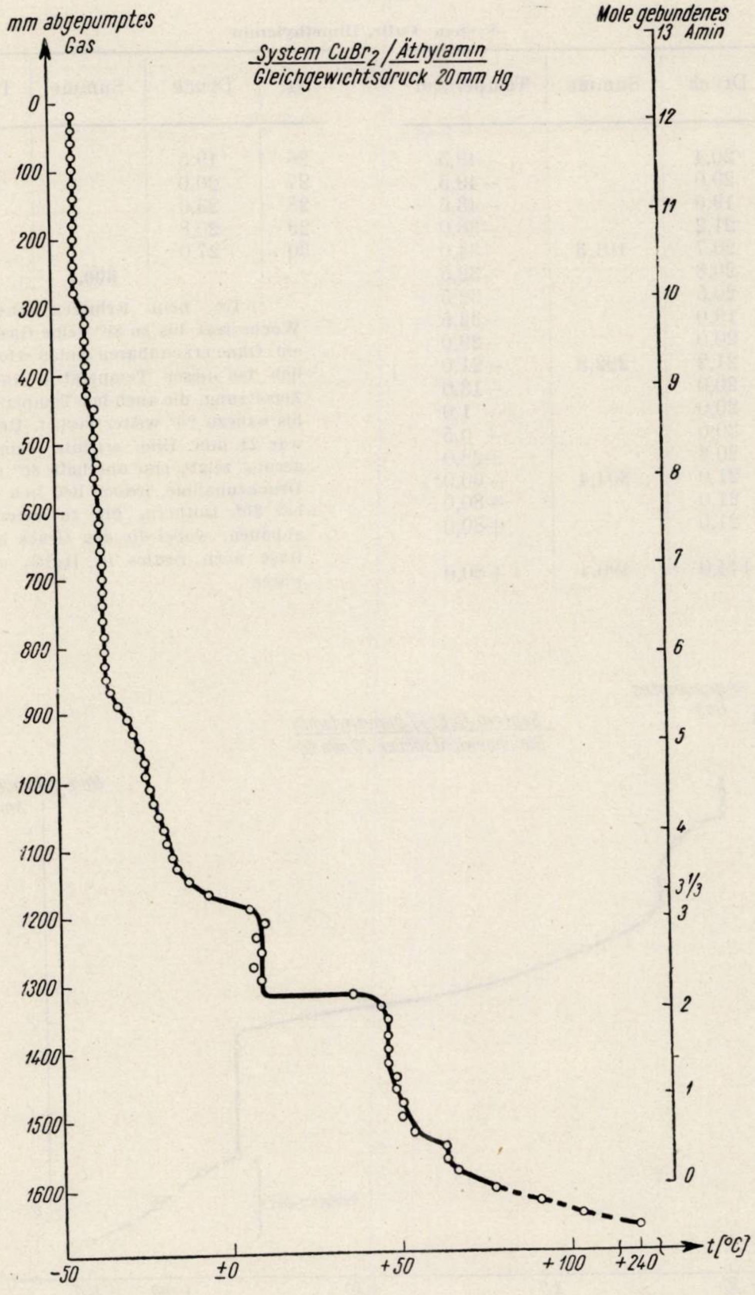

mm abgepumptes
Gas
System CuBr₂ / Äthylamin
Gleichgewichtsdruck 20 mm Hg
Mole gebundenes
Amin
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3 1/3
3
2
1
0
-50
±0
+50
+100
+240
t [°C]

Bild 6

Tabelle 7

System $CuBr_2$/Dimethylamin

Nr.	Druck	Summe	Temperatur
1	20,4		−49,5
2	20,0		−49,5
3	19,0		−43,5
4	21,2		−38,0
5	20,7	101,3	−34,0
6	20,8		−32,5
7	20,5		−32,5
8	19,0		−32,5
9	20,0		−29,0
10	21,2	202,8	−21,0
11	20,0		−13,0
12	20,0		− 1,0
13	20,0		− 0,5
14	20,6		+28,0
15	21,0	304,4	+60,0*)
16	21,0		+80,0
17	21,0		+80,0
18—25	144,0	490,4	+80,0
26	19,5		+ 90,0
27	20,0		+104
28	23,0		+102
29	20,8		+108
30	27,0		+240
		600,7	

*) Irr; beim Erhitzen innerhalb einer Woche trat bis zu 80° keine Gasentwicklung ein. Ohne erkennbaren Anlaß erfolgte schließlich bei dieser Temperatur eine plötzliche Zersetzung, die auch bei Temperatursenkung bis nahezu 20° weiter verlief. Der Enddruck war 21 mm. Eine erneute Temperatursteigerung zeigte erst oberhalb 80° eine weitere Druckzunahme, jedoch ließ sich das Diamin bei 80° isotherm bis zu einem ½-Amin abbauen, wobei die den Druck bedingenden Gase noch restlos in H_2SO_4 absorbierbar waren.

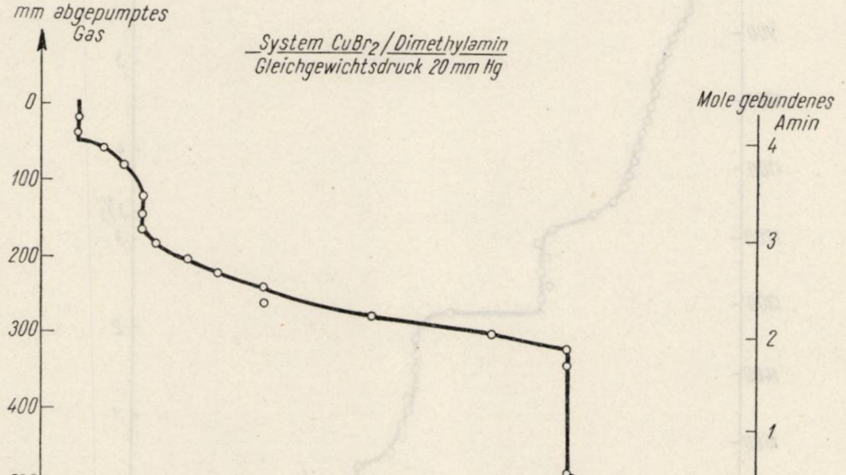


Bild 7

$3\frac{1}{3}$-Amin, vielleicht ein $2\frac{1}{2}$-Amin und sicher ein Diamin geben sich aber als existierende Phasen zu erkennen. Das durch ein größeres Existenzgebiet gekennzeichnete Diamin zersetzt sich bei +97°C in ein $1\frac{1}{4}$-Amin. Die weitere Untersuchung bis zu 250°C führt zur völligen Aminabgabe, wobei zur gleichen Zeit irreversibler Zerfall parallel verläuft.

System $CuBr_2$/Äthylamin (Tabelle 6 und Bild 6)

In diesem System ist ein Dekamin noch einwandfrei nachzuweisen. Wir kommen also bis zu der bei den NH_3-Verbindungen auftretenden Endstufe. Das Dekamin zerfällt ohne definierte Zwischenstufen in ein Heptamin mit sehr kleinem Existenzgebiet, das seinerseits ohne Mischkristallbildung in das Hexamin übergeht. Der weitere Ablauf der Isobare gibt feste Lösungen zwischen dem Hexamin und dem daraus entstehenden $3\frac{1}{3}$-Amin zu erkennen. Das $3\frac{1}{3}$-Amin zerfällt isotherm in das Diamin, welches wiederum in ein $\frac{1}{2}$-Amin übergeht und schließlich ohne irreversible Zersetzung in ein aminfreies Chlorid verwandelt wird, das sich beim Erhitzen oberhalb von 90°C zu einer braunen Flüssigkeit zersetzt. Die Löslichkeit des Diamins in dem $\frac{1}{2}$-Amin ist gering.

System $CuBr_2$/Dimethylamin (Tabelle 7 und Bild 7)

Das Kupferbromid bildet mit Dimethylamin maximal ein Tetramin, das mit dem beim thermischen Abbau daraus entstehenden $3\frac{1}{3}$-Amin in begrenztem Umfange feste Lösungen eingeht. Auch das $3\frac{1}{3}$-Amin zerfällt über ein großes Temperaturintervall in das Diamin, wobei ebenfalls feste Lösungen aus dem Diagramm erkennbar werden. Der bei 80°C isotherm weiter verlaufende Abbau sichert zwar die Existenz des Diamins, läßt aber vermuten, daß dieses in zwei allotropen Modifikationen vorliegt (s. dazu die Bemerkung auf Tabelle 7) *). Diese Umlagerung vollzieht sich bei 80°C und beim weiteren Abbau wird ein $\frac{1}{2}$-Amin erreicht, das wiederum schon eine beginnende irreversible Zersetzung beim weiteren Abbau erkennen läßt. Tatsächlich reicht die noch im Bodenkörper verbleibende Aminmenge bei der letzten Temperatursteigerung bis 240°C nicht mehr zu einer 20 mmHg-Gleichgewichtseinstellung aus. Der Druck wird hier zum Teil schon aus der irreversiblen Zersetzung des Kupferbromides stammen.

Eine Auswertung der vorliegenden Abbaudiagramme im Hinblick auf die Stabilität der untersuchten Komplexe bereitet insofern Schwierigkeiten, als bei fast allen Systemen zwischen den einzelnen Komplexen feste Lösungen existieren. Die Dauer eines Abbaus erstreckt sich deshalb häufig über einen Zeitraum bis zu einem halben Jahr.

Im allgemeinen ist im Vergleich zu den Lithiumhalogenid-Aminkomplexen, die von A. Simon und H. Kimmerle [15] sowie A. Simon und R. Glauner [5] bearbeitet wurden, bei den hier von uns untersuchten Kupferkomplexen zu erwarten, daß infolge der doppelt so großen Ladung des kleineren ($r_{Cu^{++}} = 0{,}65$ Å; $r_{Li^+} = 0{,}80$ Å) Cu(II)-Ions zusätzliche induzierte Dipolmomente eine relativ große Rolle spielen werden, und daß als Folge des Auftretens von $3\frac{1}{3}$-Aminen mit mehrkernigen Komplexen gerechnet werden muß. Möglicherweise werden hier neben den elektrostatischen Bindungskräften mit Rücksicht auf die 3 *d*-Elektronenkonfiguration des Kupfer(II)-Ions und das freie Elektronenpaar am Stickstoff der Amine auch kovalente Bindungsanteile auftreten. Deshalb kann man erwarten, daß die für die Komplexe der Hauptgruppenelemente des PSE gültigen Stabilitätsregeln bei den Kupferkomplexen in mehr oder weniger abgeschwächter Form in Erscheinung treten. Nach unseren früheren Arbeiten (A. Simon und H. Kimmerle [15] sowie A. Simon und R. Glauner [5]) und denen von W. Biltz [6] gilt für diese Komplexverbindungen, daß in Abhängigkeit vom Metallsalzanion ihre Stabilität vom Chlorid- über das Bromid- zum Jodidion anwächst. Die Untersuchungen von A. Simon und H. Kimmerle [15] sowie A. Simon und R. Glauner [5] an den Systemen Lithiumhalogenid/organische Amine lassen weiterhin deutlich erkennen, daß dort die Komplexbeständigkeit in Abhän-

---

*) Analoge Beobachtungen wurden von A. Simon und H. Knauer beim Abbau von Nickelsulfat-Hydraten gemacht [14].

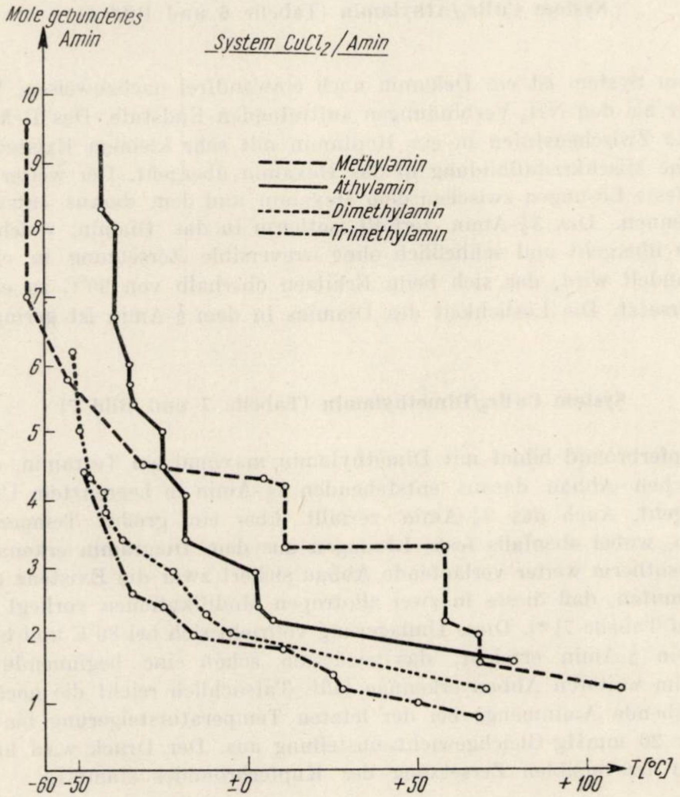


Bild 8

gigkeit vom Liganden durch dessen Dipolmoment und Molvolumen bestimmt wird, und daß sich Stabilität und Komplexbildungsvermögen gleichsinnig ändern. Außerdem zeigten diese Arbeiten, daß zur Deutung der gemessenen Beständigkeitsabstufungen auch die unterschiedliche Polarisierbarkeit sowie die in der Reihenfolge Chlorid-Bromid-Jodidion abnehmende polarisierende Wirkung des Anions berücksichtigt werden müssen. In diesem Zusammenhang haben A. Simon und H. Knauer [14] am Kupfervitriol nachgewiesen, daß bei Liganden mit hohen Refraktionswerten, d.h. solchen, die stark polarisierbar sind, das durch die Ionen in einem Dipolliganden induzierte Moment die Verhältnisse der Bindungsfestigkeit stark beeinflussen kann. Sie zeigten, daß im festen $Cu(H_2O)_4SO_4(H_2O)$ durch flüssiges Ammoniak 4 Mole Wasser verdrängt werden und das Salz $Cu(NH_3)_4SO_4(H_2O)$ entsteht, obgleich das permanente Dipolmoment des Wassers $1{,}84 . 10^{-18}$ el.stat.E. und das des Ammoniaks nur $1{,}48 . 10^{-18}$ el.stat.E. ist. Die Refraktionswerte (H_2O: 3,8, NH_3: 5,6) weisen aber aus, daß Ammoniak stärker polarisierbar ist als Wasser. Deshalb wird dem Ammoniak im elektrischen Felde des Kupferkations und des Sulfatanions ein so großes zusätzliches Dipolmoment induziert, daß sein Gesamtmoment (permanentes und induziertes) größer wird als das Gesamtmoment des Wassers. Ammoniak kann deshalb 4 Mole Wasser verdrängen, während das fünfte, bekanntlich dem Sulfation attachierte Mol Wasser nicht abgelöst wird, weil die geringere polarisierende Wirkung des großen Sulfations im Ammoniak kein wesentliches Dipolmoment zu induzieren vermag. Hier bleiben also die Größen der permanenten Momente maßgeblich.

Einer besseren Übersicht wegen sind in den Bildern 8 und 9 jeweils die Abbaudiagramme aller Komplexe des $CuCl_2$ und des $CuBr_2$ gemeinsam eingezeichnet. Die Dipolmomente und Molvolumina der Amine sind in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8

Amin	Methyl	Äthyl	Dimethyl	Trimethyl
Molvolumen [cm^3/Mol]	44,0	63,6	66,6	87,2
Dipolmoment [el. stat. E·10^{-18}]	1,28	1,20	1,04	0,61

Für die Stabilitätsänderungen in der von uns untersuchten Komplexreihe mit wechselndem Liganden fordern die Größen der Dipolmomente und Molvolumina eine Beständigkeitsabnahme in der Reihenfolge Methyl-Äthyl-Dimethyl-Trimethylamin. Bei kleinen Ligandenzahlen (Di-Amine) ergibt sich aus den Abbautemperaturen der $CuBr_2$-Reihe (Tabelle 9) *) die Abstufung Methyl-Dimethyl-Äthylamin, wobei die damit auftretende Abweichung von der Erwartung wahrscheinlich auf die im Vergleich zum Äthylamin größere Polarisierbarkeit des Dimethylamins zurückzuführen sein wird. Auch A. Simon und H. Kimmerle [15] kommen bei der Auslegung ihrer Versuchsergebnisse im Hinblick auf die Polarisierbarkeit dieser beiden Liganden zum gleichen Schluß. Da aber die Refraktionswerte dieser Amine nicht bekannt sind, ist eine quantitative Aussage nicht möglich. Bei mittleren Ligandenzahlen (3—4) stellt sich, wie aus Bild 8 hervorgeht, infolge des Rückganges der polarisierenden Wirkung des Kations pro Ligand und beim Tetramin auch wegen des Abrückens der Liganden vom Zentralion, bedingt durch die Überschreitung des kritischen Radienverhältnisses*) (Tabelle 9), die erwartete Reihenfolge ein, weil jetzt die permanenten Dipolmomente der Liganden überwiegen. In der $CuBr_2$-Komplexreihe liegen im fraglichen Gebiet unübersichtliche Verhältnisse vor (Bild 9), da hier beim Methylaminkomplex scheinbar

---

*) Die entsprechende $CuCl_2$-Reihe kann in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, da hier beim Abbau der Diamine irreversible Zersetzung eintritt infolge der oxydierenden Wirkung des Cu^{++}-Ions.

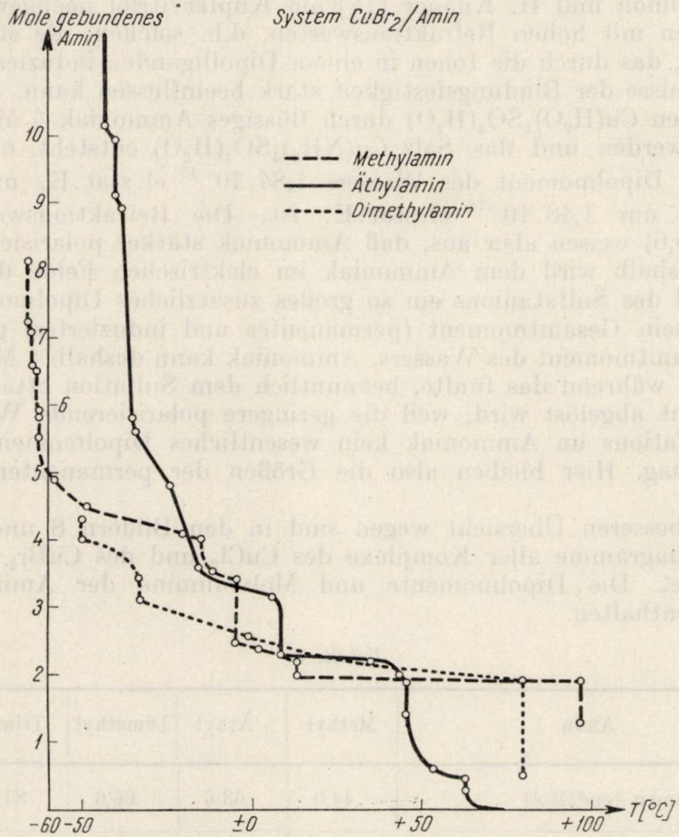


Bild 9

---

*) Siehe S. 373.

auch ein 2½-Amin gebildet wird und der Abbauverlauf des Trimethylaminkomplexes wegen des Auftretens fester Lösungen eine einheitliche Zerfallstemperatur des 3⅓-Amins nicht mehr zu erkennen gibt. Bei größeren Ligandenzahlen (ab 5 aufwärts) äußert sich in beiden Komplexreihen unverkennbar eine besonders hohe Beständigkeit der Äthylaminkomplexe, die mit den Größen der Dipolmomente und des Molvolumes allein nicht mehr erklärt werden kann. Da die Valenzisobare der Äthylaminkomplexe des $CuBr_2$ beim Übergang von der Ligandenzahl 4 auf 5 den Aufbau einer zweiten Schale andeutet, und die beschriebene Stabilitätsumkehr auch etwa bei den gleichen Ligandenzahlen auftritt, liegt die Vermutung nahe, daß zwischen beiden Erscheinungen eine Verbindung besteht. Vielleicht gewinnen hier neben der Größe des Dipolmomentes und des Molvolumens auch die Lage des Dipols im Liganden und die Molekülform an Bedeutung. In dieser Hinsicht wäre eine sterisch bedingte Sonderstellung des Äthylamins in der Reihe Methyl-Äthyl-Dimethyl-Trimethylamin zumindestens denkbar, wobei auch die Siedetemperaturen dieser Verbindungen für diese Annahme sprechen (Methylamin: −6,5°C; Dimethylamin: 7,4°C; Trimethylamin: 3,5°C; Äthylamin: 16,6°C). Außerdem kann die beobachtete Stabilitätsumkehr der Äthylaminkomplexe auch durch die Tatsache begründet sein, daß die vorliegenden Komplexe mehrkernig aufgebaut sind, wofür das Auftreten von gebrochenen Ligandenzahlen, wie z.B. 3⅓, ein starker Hinweis ist. In diesem Falle wären dann die hier angestellten einfachen Stabilitätsüberlegungen sicherlich nicht mehr zutreffend. Schließlich muß im Zusammenhang mit dem besonderen Verhalten des Äthylamins auch noch darauf hingewiesen werden, daß der bei den Lithiumhalogenid-Aminkomplexen beobachtete Zusammenhang zwischen Komplexstabilität und -bildungstendenz [15], [5] bei der vorliegenden Komplexreihe durch das Äthylamin ebenfalls durchbrochen wird.

Zur Klärung der Stabilitätsverhältnisse in Abhängigkeit von den Liganden sind auch die Radienverhältnisse für die jeweiligen Amine und Koordinationen berechnet und in Tabelle 9 zusammengestellt worden. Daneben sind dort auch die entsprechenden kritischen Radienverhältnisse *) aufgeführt,

Tabelle 9 *)

Ligandenzahl	Geometr. Anordnung d. Liganden	Radienverhältnis $r_{\text{Amin}}/r_{\text{Cu}^{++}}$				kritisches Radienverh.
		Methyl	Äthyl	Dimethyl	Trimethyl	
4	Tetraeder	3,17	4,50	4,57	5,00	4,449
6	Oktaeder	3,17	4,50	4,57	5,00	2,414
8	arch. Antiprisma	3,17	4,50	4,57	5,00	1,549
10	1 Polkugel .... 3 Dreiringe	3,17	4,50	4,57	5,00	1,200

*) Die Radien der Amine wurden unter der Annahme von Kugelform aus den Molvolumina berechnet. Der Radius des Cu (II)-Ions ist dem *Handbuch der anorganischen Chemie*, Gmelin, entnommen.

---

*) Unter kritischem Radienverhältnis versteht man den Wert, bei dem ein von sich gegenseitig berührenden Liganden umgebenes Zentralion auch von diesen berührt wird.

die einer Arbeit von G.F. Hüttig [16] entnommen wurden. Es ist zu erkennen, daß bei tetraedischer Anordnung von 4 Liganden nur das Methylamin die kritische Radienverhältnisgrenze nicht überschreitet. Bei höheren Ligandenzahlen (ab 6 aufwärts) zeigen die Radienverhältnisse, daß hier aus energetischen Gründen *) sicherlich eine zweite Ligandenschale aufgebaut wird, und so der Komplex $[Cu(CH_3NH_2)_4]^{++}$ als Zentralion fungiert. Letzteres gilt, wie die Werte für die Radienverhältnisse zeigen, in verstärktem Maße für die Komplexe aus den anderen Aminen, womit die eingangs geäußerte Vermutung, daß die Stabilitätsumkehr der Äthylaminkomplexe beim Übergang zu größeren Ligandenzahlen mit dem Aufbau einer zweiten Schale in Verbindung steht, eine Stütze erhält. Offenbar sind aber die Bindungsstärken für diese in der zweiten Schale gebundenen Liganden nur wenig von denen der ersten Schale verschieden, da die Valenzisobaren bis auf eine Andeutung beim System $CuBr_2$/Äthylamin (Pentamin) einen solchen Schalenneuaufbau nicht registrieren.

Auf den Einfluß, den die Elektronenwolkensymmetrie des Kupfer (II)-Ions, das eine 3 *d*-Lücke (—1) aufweist, hinsichtlich des Komplexaufbaues ausübt, soll hier im Einzelnen nicht eingegangen werden. Ein solcher 3 d^9-Schalenaufbau **) müßte eine Bevorzugung der Tetrakomplexe mit sich bringen, da bei dieser Elektronenorientierung vier besondere Haftstellen an der Elektronenwolke vorliegen sollen (F. Seel [19]). Da aber bei den Aminen des Cu^{2+}-Ions das Auftreten von gebrochenen Ligandenzahlen darauf hinweist, daß diese Komplexe wahrscheinlich mehrkernig sind, kann man die für einkernige Komplexe entwickelten Vorstellungen über den Einfluß der Elektronenwolkensymmetrie auf die Komplexbildung nicht ohne weiteres auf die vorliegenden Komplexe übertragen und muß annehmen, daß diese Zusammenhänge sehr kompliziert sein werden.

Da Äthylamin und Dimethylamin isomer sind und sich bezüglich des Molvolumens nur wenig, bezüglich des Dipolmoments aber stärker unterscheiden, ist hier die Möglichkeit gegeben, den Einfluß des Ligandendipolmomentes auf die Komplexbeständigkeit getrennt von dem des Molvolumens zu erörtern. So erweisen sich bei kleinen Ligandenzahlen (Di-Aminen) infolge der hohen polarisierenden Wirkung des Cu(II)-Ions pro Ligand die Komplexe des deformierbareren Dimethylamins stabiler als die entsprechenden Äthylaminkomplexe. Bei mittleren Ligandenzahlen (3—4) tritt diese Polarisation durch Kation und Anion pro Ligand schon merklich zurück, so daß sich nun das größere permanente Moment des Äthylamins in einer größeren Stabilität seiner Komplexe ausdrückt.

Über die Stabilitätsänderung beim Übergang von den $CuCl_2$- zu den $CuBr_2$-Komplexen (s. dazu Bild 10 und 11) ist zu sagen, daß die bei den Komplexen der Hauptgruppenelemente deutlich hervortretende Stabilitätssteigerung von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden kaum noch in Erscheinung tritt, weil das kleine zweimal positiv geladene Kupferion mit seiner gegenüber dem Lithiumion wesentlich verstärkten polarisierenden Wirkung den Stabilitätseinfluß des Anions vor allem bei niedrigen Ligandenzahlen zurücktreten lassen wird (Bild 10 und 11). So fand auch W. Biltz [13] schon bei Untersuchungen an Ammoniakaten der Cupri- und Cuprosalze, daß sich diese Anionenstabilitätsregel bei diesen Komplexen sowohl hinsichtlich der Beständigkeit als auch Bildungstendenz kaum noch ausdrückt. Die Erfüllung der Biltzschen Stabilitätsregel für den Anioneneinfluß wird bei den

---

*) Siehe dazu auch E. A. van Arkel und I. H. de Boer [17].

**) S. auch A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht [21].

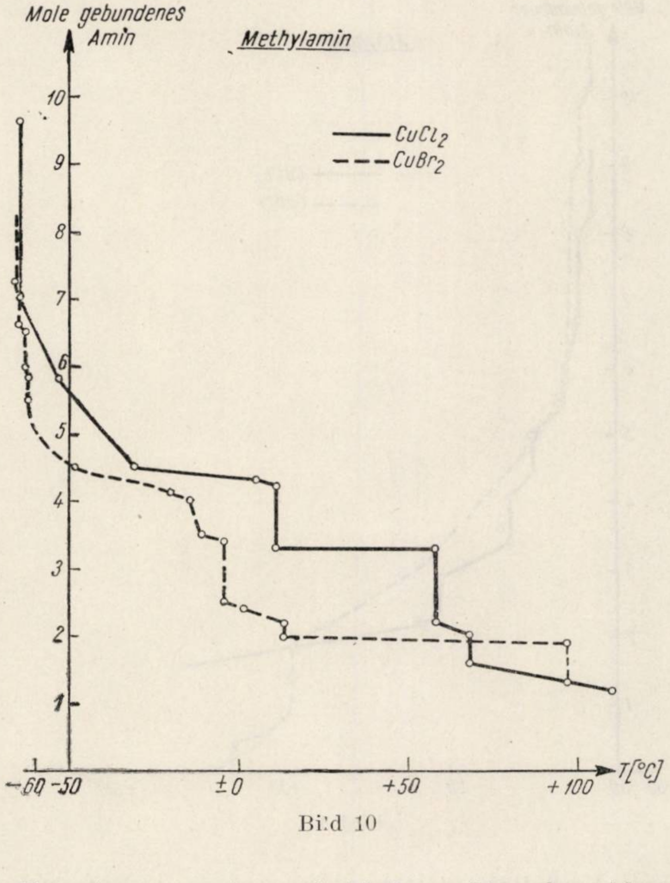


Bild 10

vorliegenden Komplexen am ehesten bei höheren Ligandenzahlen zu erwarten sein, weil hier als Zentralion wahrscheinlich ein Komplex fungiert, wodurch der starke polarisierende Einfluß des Cu^{2+}-Ions zurücktritt. So findet man bei unseren Komplexen bei großen Ligandenzahlen (Äthylaminkomplexe) auch eine größere Komplexbildungstendenz und -beständigkeit bei den $CuBr_2$-Aminen, während bei mittleren und kleinen Ligandenzahlen diese Abstufung nicht mehr existiert. Ein Vergleich der analogen Methylaminkomplexe zeigt, daß hier — also bei mittleren und kleinen Ligandenzahlen — die Verbindungen des Kupferchlorids im allgemeinen stabiler sind als die des Kupferbromids. Für eine Erklärung dieses Effektes liegt noch zu wenig experimentelles Material vor, zumal ein Vergleich der entsprechenden Dimethylaminkomplexe infolge zu stark verschwommener Abbaukurven beim $CuBr_2$-Komplex nicht möglich ist. Ein weiterer, die relative Unbeständigkeit der Bromide bei kleinen Ligandenzahlen dokumentierender Effekt ist die Tatsache, daß sich ohne vorherige Aufweitung wohl ein Komplex zwischen $CuCl_2$ und Trimethylamin nicht aber zwischen $CuBr_2$ und Trimethylamin bildet. Vielleicht läßt sich dieses Verhalten verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die gegenüber dem Chloridion bessere Deformierbarkeit des Bromidions der Kation-Anion-Bindung im $CuBr_2$ einen größeren kovalenten Anteil verleiht als im $CuCl_2$, und somit Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante des Trimethylamins eine Aufweitung des $CuBr_2$-Gitters im Gegensatz zum $CuCl_2$-Gitter nicht mehr bewerkstelligen können.

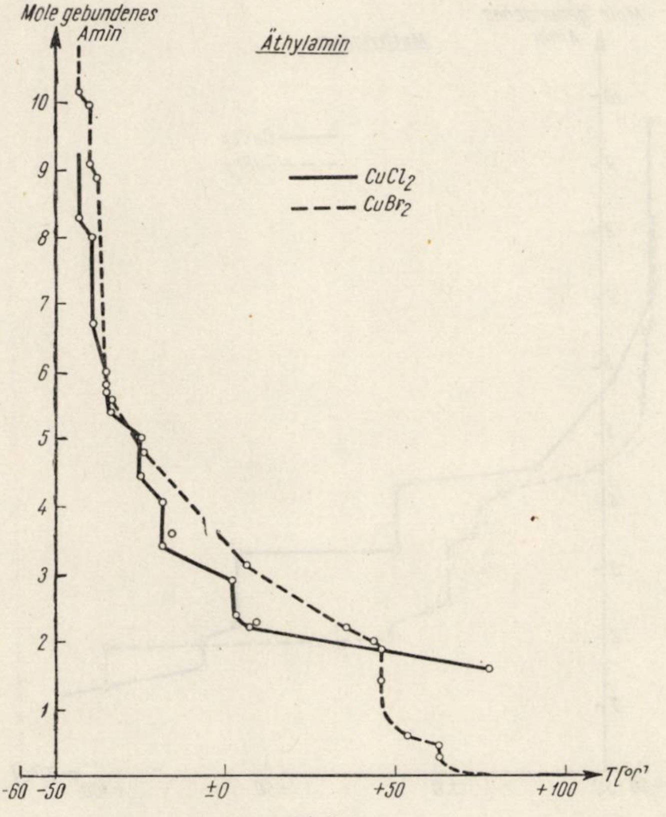


Bild 11

Die für die $3\frac{1}{3}$-Amine und Tetramine nach der Nernstschen Näherungsformel [18] berechneten Teilbildungswärmen sind neben den vergleichbaren Werten für die Lithiumhalogenidaminkomplexe in Tabelle 10 angeführt. Außerdem enthält diese Tabelle auch die entsprechenden Bildungswärmen für die Ammoniakate und Hydrate. Die von uns berechneten Bildungswärmen stellen wegen des wenig ausgeprägten Abbauverlaufes infolge Bildung fester Lösungen häufig nicht mehr als eine grobe Abschätzung dar und sollen im wesentlichen einen Vergleich zwischen den Ammoniakaten, Aminen und Hydraten ermöglichen. Man sieht (Tabelle 10), daß die Bildungswärmen in der zuletzt genannten Reihenfolge abnehmen, während bei den analogen Lithiumhalogenidkomplexen die Hydrate bei dieser Betrachtungsweise an erster Stelle stehen. Hier ergibt sich einmal mehr die stark polarisierende Wirkung des Kupferkations, welche offenbar für diese Umkehr der Stabilitätsverhältnisse verantwortlich zu machen ist.

Tabelle 10 *)

Ligandenzahl		Teilbildungswärmen in kcal/Mol					
	Salz	NH_3	CH_3NH_2	$C_2H_5NH_2$	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_2N$	H_2O
$3\frac{1}{3}$	$CuCl_2$	14,1 **)	9,6	(7,3)	(7,7)	((6,6))	6,87***)
	$CuBr_2$	15,6 **)	7,7	7,8			bzw.
4	$CuCl_2$		8,2	7,0	6,9		7,11
	$CuBr_2$		7,2		7,2		
3	LiCl	11,5	10,8	9,8	10,3		13,6
3	LiBr	12,0	13,0		11,1		14,3
3	LiJ	13,3	11,5		12,1		

*) Die für die Berechnung der Bildungswärmen der Kupfersalzkomplexe notwendigen chemischen Konstanten der Amine und die Bildungswärmen der Lithiumhalogenid-Komplexe sind den Arbeiten A. Simon und H. Kimmerle [15] sowie A. Simon und R. Glauner [5] entnommen (s. auch A. Simon und J. Huter [20].

**) W. Biltz [13].

***) Den Literaturangaben (Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. 60 B, S. 266) nach ist mit Sicherheit nur die Existenz eines $CuCl_2$-Dihydrates nachzuweisen, dessen auf Grund kalorimetrischer Messungen für die Reaktion.

$$CuCl_{2(s)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow CuCl_2 \cdot 2\ H_2O_{(s)}$$

ermittelte Bildungswärme hier als Vergleichswert angeführt ist. Werte in Klammern sind unsicher.

Schließlich sei zu der von W. Biltz bei den Ammoniakaten aufgeworfenen Frage nach der Existenz von Aminen niedererer Molzahl als zwei festgestellt, daß solche vorhanden sind. Unseren Ergebnissen nach treten sie dann auf, wenn entweder der Beginn der irreversiblen Zersetzung (Oxydation durch das Cu^{2+}-Ion) so hoch liegt, daß das Diamin vorher noch reversibel zu niederen Aminen abgebaut werden kann oder wenn das System bereits bei so niedrigen Temperaturen zerfällt, daß vor Erreichen der Zersetzungstemperatur noch die unter 2 liegenden Stufen erreicht werden. Letzteres scheint in der Reihe $CuBr_2$/Methyl-Äthyl-Dimethyl-Trimethylamin der Fall zu sein.

Hier tritt ein Monoamin erst bei dem am leichtesten abzubauenden Trimethylaminkomplex auf. Daß in den entsprechenden Kupferbromidkomplexen bereits beim Methylamin solche niederen Amine angedeutet und beim Äthylaminkomplex ohne vorherige Zersetzung die Ligandenzahl 0 erreicht wird, dürfte wohl auf die im Vergleich zu den $CuCl_2$-Komplexen etwas höher gelegene Temperatur für den Beginn der irreversiblen Zersetzung und auf die geringe Stabilität des Äthylaminkomplexes bei kleinen Ligandenzahlen zurückzuführen sein.

Sächsische Akademie der Wissenschaften
zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden

Eingegangen am 15. Dezember 1961

LITERATUR

1. A. Simon, H. Hamann, Z. Phys. Chem., **209**, 222 (1958).
2. A. Simon, D. Jentsch, K. Schnurrbusch, H. Hamann, Z. Phys. Chem., **215**, 340 (1960).
3. A. Simon, H. Hamann, Z. Phys. Chem. **216**, 50 (1961).
4. H. Hamann, Diss. Th. Dresden, 1957.
5. A. Simon, R. Glauner, Z. anorg. Chem., **178**, 177 (1929).
6. W. Biltz, W. Hansen, Z. anorg. Chem., **127**, 1 (1923).
   W. Biltz, Z. anorg. Chem., **130**, 97 (1923).
7. J. Bonnefoi, C. R. Acad. Sci. Paris, **127**, 516 (1898); Ann. Chim., (7), **23**, 317 u. 361 (1901).
8. F. Ephraim, E. Linn, Ber., **46**, 3747 (1913).
9. A. Simon, O. Fischer, R. Glauner, L. Ehling, Ber., **60**, 568 (1927).
10. A. Simon, F. Feher, Ber., **61**, 2173 (1928).
11. — Z. Elektrochem., **1932**, 53.
12. R. Glauner, Diss. Stuttgart, 1927.
13. W. Biltz, Z. anorg. Chem., **148**, 207 (1925).
14. A. Simon, H. Knauer, Z. anorg. Chem., **242**, 375 (1939).
15. A. Simon, H. Kimmerle, Z. anorg. Chem., **202**, 385 (1931).
16. G. F. Hüttig, Z. anorg. Chem., **114**, 24 (1920).
17. E. A. van Arkel, I. H. de Boer, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*. Verlag S. Hirzel, Leipzig, Kap. VIII.
18. W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 8.—10. Aufl., Stuttgart, 1921, S. 800 ff.
19. F. Seel, *Atombau und chemische Bindung*. F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1960, S. 29.
20. A. Simon, J. Hutter, Z. Elektrochem., **41**, *1*, 28 (1935); **41**, *5*, 294 (1935).
21. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, Z. anorg. Chem., **230**, 225 (1937).

RELATIVE STABILITY OF ISOMERIC AROMATIC MONOCYCLIC SYSTEMS APPRECIATED BY M. O. METHODS

BY

Z. SIMON and A. T. BALABAN

The simple MO method applied to 4-, 5-, and 8-membered aromatic rings leads to the conclusion that mesoionic compounds are less stable than normal ones, and that from the latter the maximum stability is possessed by arrangements with no adjacent *X*- or *Z*-type atoms, in confirmation of previous expectations.

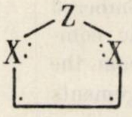
In connection with the problem of aromatic character in monocyclic systems it appeared interesting to see, in a sequence of heterocyclic compounds satisfying Hückel's rule of $4n + 2$ π-electrons and formed from the same atoms, how the mode of arrangement of these atoms influences the stability and the conjugation energy.

In a previous paper [1], the atoms which may take part in an aromatic system were classified into three types: *Z*-type atoms in which the p_z non-hybridized atomic orbital (AO) that interacts with neighbouring orbitals forming the delocalized π-orbitals is vacant; *Y*-type atoms with one electron in the p_z-AO; and *X*-type atoms with two electrons in the p_z-AO. It was also attempted [1] to find out all possible arrangements of *X*, *Y* and *Z* atoms in rings satisfying Hückel's rule with π-electron doublet ($n = 0$), sextet ($n = 1$) and decet ($n = 2$); in order to restrict the number of possible arrangements which grows quickly with increasing n, the arrangements with adjacent *Z*-type atoms were left out of discussion when $n = 1$, while when $n = 2$ arrangements with adjacent *X*-type atoms or *Z*-type atoms were similarly neglected. In a more recent paper [2] the influence of electronegativity of various atom types on stability was discussed.

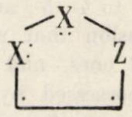
Taking as example the *five-membered rings* X_2Y_2Z, there are four possible arrangements (I) — (IV) (these isomers correspond to arrangements (14) —

(17) from reference [1]; in the formulae, Y-type atoms are not specified for the sake of clarity). From them, III and IV contain chains with uneven numbers of Y-type atoms, hence for such arrangements no Kekulé formula can be written; such compounds are termed mesoionic [3]; they are less stable than non-mesoionic "normal" arrangements and rearrange to such compounds or open their rings [4]. A further destabilizing factor is expected to be, as mentioned above, the presence of two or more adjacent X-type or Z-type atoms, since in such arrangements charge localizations occur; these may be represented in the FEMO approximation as potential wells or peaks extending over the respective portions of the ring, and hindering the free motion of the π-electrons. On the contrary, the linking of a Z-type atom with an X-type atom is expected to level off potential irregularities when their electronegativities are not too wide apart, and thus to lead to a situation close to that expressed by the linking of two Y-type atoms.

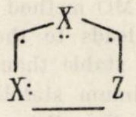
In order to verify these qualitative expectations the simple MO method without overlap was employed. The following parameters were used: coulomb integrals for X-, Y- and Z-type atoms were taken equal respectively to $\alpha + \beta$, α, and $\alpha - \beta$; all exchange integrals for adjacent atoms were taken equal to β *); exchange integrals for non-adjacent atoms were considered equal to zero.



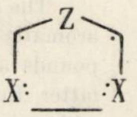
I



II



III



IV

Table 1 shows the secular equations resulted and the energetic levels obtained from them. The binding energy of π-electrons, $E_{\pi,\text{ bind}}$, in the last row was computed by subtracting from the total π-electron energy, the energy of localized π-electrons (two for X-type atoms and one for Y-type atoms). In all these compounds, the six π-electrons are situated on bonding orbitals which are completely occupied, in other words they form a closed π-electron shell.

The analysis of data from table 1 reveals that the previously exposed qualitative predictions, which lay at the basis of the discussion from [1], are wholly confirmed by these computations. Indeed, $E_{\pi,\text{ bind}}$ has maximum value in arrangement I which is normal (non-mesoionic) and contains no adjacent X-type atoms. Next to it comes II, normal but with two adjacent X-type atoms. Less stable are the mesoionic arrangements III and IV, and from them $E_{\pi,\text{ bind}}$ is least in IV which contains adjacent X-type atoms.

---

*) In the σ skeleton of the molecule, X-type atoms appear as doubly ionized, Y-type atoms as simply ionized and Z-type atoms as nonionized. Coulomb integrals which represent the electron affinity of the respective atomic core were therefore taken in the order shown; they are different from electronegativities used in [2] which involve also the number of π-electrons offered by the various atom types to the delocalized electron cloud.

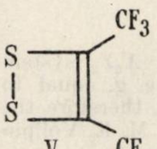
There are many known representatives of the normal systems I and II and a few of the mesoionic system IV [1]; the belief was expressed [1], [5] that mesoionic systems III will also be prepared.

Table 1

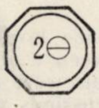
Five-membered rings X_2Y_2Z with π-electron sextet

Arrangement		I	II	III	IV
Secular equation		$(k^2-2)(k^3+k^2-4k-2)=0$	$(k+1)(k-2)(k^3+2k^2-2k-2)=0$	$k^5+k^4-6k^3-4k^2+7k+3=0$	$(k^2-1)(k^3+k^2-5k-3)=0$
Energetic levels	5	$\alpha-1.814\beta$	$\alpha-2.000\beta$	$\alpha-1.965\beta$	$\alpha-2.086\beta$
	4	$\alpha-1.414\beta$	$\alpha-1.171\beta$	$\alpha-1.186\beta$	$\alpha-1.000\beta$
	3	$\alpha+0.471\beta$	$\alpha+0.690\beta$	$\alpha+0.395\beta$	$\alpha+0.572\beta$
	2	$\alpha+1.414\beta$	$\alpha+1.000\beta$	$\alpha+1.368\beta$	$\alpha+1.000\beta$
	1	$\alpha+2.343\beta$	$\alpha+2.480\beta$	$\alpha+2.388\beta$	$\alpha+2.514\beta$
π-Electron energy		$6\alpha+8.456\beta$	$6\alpha+8.340\beta$	$6\alpha+8.302\beta$	$6\alpha+8.172\beta$
π-Electron binding energy		4.456β	4.340β	4.302β	4.172β

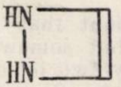
Various authors argued [6], [7] that the non-aromaticity of cyclobutadiene [8] and cycloöctatetraene [9] usually attributed to ring strain [10], [11], [12] may be more correctly explained by the fact that these compounds do not fulfil the Hückel rule which is rigorously valid for monocyclic systems. The most conspicuous proof of this idea is afforded by recent evidence of aromatic character in four- and eight-membered systems which obey the Hückel rule, namely the dithiethene derivative V [13] and the cycloöctatetraene dianion VI [14], [15]. Since, however, in dithiethene *d*-orbital participation from the sulfur atom is probable, as in the case of thiophene, it is interesting to find out whether first-row atoms are able to form closed π-electron shells, the more so as in cyclobutadiene the simple MO method shows the presence of two degenerated non-bonding orbitals; it was stated on the basis of this analogy [6] that in diazete (VII) there are not enough molecular orbitals available for attaining a closed π-electron shell.



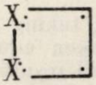
V



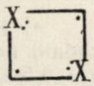
VI



VII



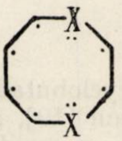
VIII



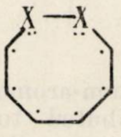
IX

There are two possibilities of a *four-membered system* X_2Y_2, namely VIII and IX: the former is normal and has two adjacent X-type atoms, the latter is mesoionic and has no adjacent X-type atoms. The calculations were made with the same parameters and the results are presented in table 2. It may be seen that unlike cyclobutadiene, in VIII and IX there are no degenerated orbitals, but in IX there is an occupied non-bonding orbital, therefore such compounds IX are not expected to be aromatic. However in VIII a closed shell of six π-electrons should be attained, therefore molecules corresponding to this arrangement VIII could be expected to be stable and aromatic, even with X-type first-row atoms such as VII *).

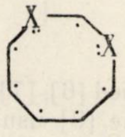
There are four possibilities of an *eight-membered* X_2Y_2 *system*, namely X — XIII. The results of calculations made with the same assumptions are presented in table 3. Examination of this table shows that the maximum binding energy of π-electrons is attained in arrangement X which is normal and has no adjacent X-type atoms. Arrangement XI, which is also normal, but has two adjacent X-type atoms has a smaller $E_{\pi,\,\mathrm{bind}}$ value. The two mesoionic arrangements XII and XIII have even smaller $E_{\pi,\,\mathrm{bind}}$, and moreover they both have an occupied non-bonding orbital, therefore they are not expected to be aromatic. On the other hand, arrangements X and XI with closed π-electron configurations are expected to present aromatic character. As yet, no representative of these systems is known besides the cycloöctatetraene dianion VI, and an attempt to prepare the benzoderivative XIV only gave XV [16].



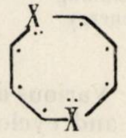
X



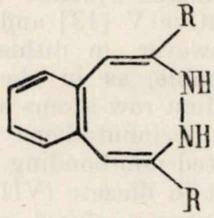
XI



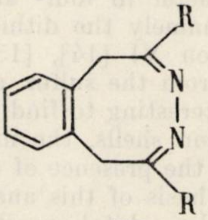
XII



XIII



XIV



XV

---

*) However, taking into account that the reference level in this X_2Y_2 system should not be taken equal to α, but somewhere between α and $\alpha+\beta$, e. g. equal to $\alpha + 0.5\beta$, it would result that only two bonding orbitals were available, therefore the aromaticity in this system is doubtful. Stimulating discussions with Dr. M. E. Vol'pin are gratefully acknowledged.

Table 2

Four-membered rings X_2Y_2 with π-electron sextet

Arrangement		VIII	IX
Secular equation		$(k^2-k-1)(k^2+3k+1)=0$	$k(k+1)(k^2+k-4)=0$
Energetic levels	4	$\alpha-1.618\beta$	$\alpha-1.561\beta$
	3	$\alpha+0.382\beta$	$\alpha+0.000\beta$
	2	$\alpha+0.618\beta$	$\alpha+1.000\beta$
	1	$\alpha+2.618\beta$	$\alpha+2.561\beta$
π-Electron energy		$6\alpha+7.236\beta$	$6\alpha+7.122\beta$
π-Electron binding energy		3.236β	3.122β

Table 3

Eight-membered rings X_2Y_6 with π-electron decet

Arrangement		X	XI	XII	XIII
Secular equation		$(k^4+3k^3-4k-1)(k^4-k^3-4k^2+4k+1)=0$	$(k-1)(k^3-3k-1)(k^4+3k^3-k^2-6k-1)=0$	$k(k^3+k^2-2k-1)(k^4+k^3-6k^2-3k+8)=0$	$k(k^2-2)(k^2+k-2)(k^3+k^2-4k-2)=0$
Energetic levels	8	$\alpha-1.822\beta$	$\alpha-1.879\beta$	$\alpha-1.854\beta$	$\alpha-1.814\beta$
	7	$\alpha-1.343\beta$	$\alpha-1.363\beta$	$\alpha-1.247\beta$	$\alpha-1.414\beta$
	6	$\alpha-1.095\beta$	$\alpha-1.000\beta$	$\alpha-1.133\beta$	$\alpha-1.000\beta$
	5	$\alpha+0.209\beta$	$\alpha+0.174\beta$	$\alpha+0.000\beta$	$\alpha+0.000\beta$
	4	$\alpha+0.262\beta$	$\alpha+0.348\beta$	$\alpha+0.445\beta$	$\alpha+0.471\beta$
	3	$\alpha+1.475\beta$	$\alpha+1.531\beta$	$\alpha+1.586\beta$	$\alpha+1.414\beta$
	2	$\alpha+1.956\beta$	$\alpha+1.681\beta$	$\alpha+1.801\beta$	$\alpha+2.000\beta$
	1	$\alpha+2.359\beta$	$\alpha+2.508\beta$	$\alpha+2.401\beta$	$\alpha+2.343\beta$
π-Electron energy		$10\alpha+12.522\beta$	$10\alpha+12.484\beta$	$10\alpha+12.466\beta$	$10\alpha+12.456\beta$
π-Electron binding energy		8.522β	8.484β	8.466β	8.456β

Although the absolute values of $E_{\pi,\ \mathrm{bind}}$ are unsignificant, their relative magnitudes clearly show that normal arrangements are always more stable than mesoionic ones, and that arrangements with adjacent X-type atoms (the same is true for Z-type atoms) are slightly less stable than arrangements with no such adjacent atoms. Moreover, these calculations indicate that mesoionic arrangements of the type X_2Y_{4p+2} with an occupied non-bonding π-orbital are less likely to be aromatic. The presence of occupied non-bonding orbitals in the cycloöctatetraene dianion [17] is still obscure, the more so as on carbonation it yields cycloöctatetraene-1,4-dicarboxylic acid [18] proving that the charges are most easily localized to a 1,4-dianion related to arrangement X.

Institute for Atomic Physics and Chemical Centre of the Academy of the R.P.R., Bucharest

Received for publication
December 1st, 1961

REFERENCES

1. A. T. Balaban, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **7**, 257 (1959).
2. A. T. Balaban, Z. Simon, Tetrahedron **18**, 315 (1962).
3. W. Baker, W. D. Ollis, Quart. Rev., **11**, 15 (1957); В. Г. Яшунский, В. Ф. Васильева, Ю. Н. Шейнкер, Ж. общ. хим., **29**, 2712 (1959).
4. F. Stansfield, J. Chem. Soc., 4781 (1958); A. Lawson, D. H. Miles, ibid., 1945 (1960).
5. T. I. Bieber, Chem. and Ind., 1055 (1955).
6. М. Е. Вольпин, Усп. хим., **29**, 298 (1960).
7. G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*. J. Wiley and Sons Inc., New York, 1955, p. 149; A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1961, p. 256.
8. C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Marica, M. Maxim, D. Dinu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **7**, 481 (1959).
9. R. A. Raphael, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, D. Ginsburg editor, Interscience Publ. Inc., New York, 1959, p. 465.
10. L. F. Fieser, M. Fieser, *Organic Chemistry*, 3rd Edn. Reinhold Publ. Corp., New York, 1956, p. 524.
11. G. M. Badger, *The Structures and Reactions of the Aromatic Compounds*. Cambridge Univ. Press, 1957, p. 56.
12. H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1960, p. 112, 115.
13. C. G. Krespan, B. C. McKusik, T. L. Cairns, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1515 (1960).
14. T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 3784 (1960).
15. T. J. Katz, H. L. Strauss, J. Chem. Phys., **32**, 1873 (1960).
16. N. L. Allinger, G. A. Youngdale, J. Org. Chem., **25**, 1509 (1960).
17. C. A. Coulson, Tetrahedron, **12**, 193 (1961).
18. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Liebigs Ann. Chem., **560**, 1 (1948).

NEW COMPLEX COMPOUND OF EIGHTH GROUP METALS WITH NITROGEN-CONTAINING LIGANDS

BY

P. SPACU
and co-workers

The tendency of eighth group metals is studied of forming complex compounds with dioximes and disubstituted derivatives of biguanide (paludrine).

New compounds of several types were obtained using $NaClO_2$ as oxidizing agent.

The structure of these compounds, as well as the different cases of isomerism were interpreted on the basis of the results obtained; both chemical and physico-chemical methods were used.

In several previous notes [1], [2], [3] we have shown the results obtained in the synthesis of Co (III) complex compound by the application of a new general method, using as oxidizing agent sodium chlorite or extending the application of hydrogen peroxide on this purpose. Thus we obtained Co (III) complex compounds from the hexammine, acidopentammine and diacidotetrammine classes with different ligands.

Our latest investigations were directed towards the study of certain new complex compounds belonging to more limited types such as Co (III) complex compound with dioximes (methyl, benzil, and furildioxime) and with a disubstituted derivative of biguanide (paludrine), as well as of Ni (II), Pd (II) with paludrine [4], [5], [6], [7].

From literature data it is well-known that in nickel and cobalt complex compounds with dimethyl-glyoxime the bond is realized through nitrogen atoms. From the numerous works of Priyadaranjan Rây and co-workers [8], [9] on complex compounds of bi- and trivalent metals with biguanides and their disubstituted derivatives it appears that in all these cases the bond is made through two nitrogen atoms.

Besides this bond analogy, in the compound containing these two bidentate ligands there also exists a structure analogy for compounds of the same type; thus Ni (II) compounds have a planar structure while Co (III) compounds an octohedrical structure.

In the following item we shall discuss our compounds from various classes with the two types of ligands, showing the broad analogies in their behaviour.

A. COMPLEX COMPOUNDS WITH DIOXIMES

In the case of compounds with dioximes, we intended on the one hand to obtain new compounds containing these ligands using the method indicated by us, as well as a comparative study of their properties, and on the other hand to solve on the basis of chemical and physico-chemical methods the isomerism problems raised by these.

The Co (III) compounds with dioximes [4] correspond to the following general types: $[Co(Diox.H)_3]$, $[Co(Diox.H)_2A_2]X$, $[Co(Diox.H)_2AX]$ and $[Co(Diox.H)A_4]X_2$ (Diox — dioxime).

The general method for obtaining these compounds consists in treating the solution of the cobaltic salt (chloride or acetate) with dioxime and the respective base, followed by oxidation in the cold with sodium chlorite or 30 percent hydrogen peroxide. The difference is that in the case of dimethylglyoxime compounds one works in aqueous solution, while for benzildioxime one uses an alkaline solution, and for furildioxime an alcoholic solution.

From the first type of compounds besides $[Co\ (DH)_3]$, $[Co\ (FH)_3]$ was also obtained; there are indications concerning the possibility of obtaining the compound $[Co\ (BzH)_3]$, too.

Generally, the three compounds present a similar chemical behaviour, differing to a small extent through colour and solubility.

The following compounds pertaining to the second type were obtained:

$[Co\ (DH)_2Tio_2]Cl$, $[Co(DH)_2en]Cl$, $[Co(DH)_2dyp]Cl \cdot H_2O$, $[Co(DH)_2o\text{-phen}]Cl.6H_2O$, $[Co(BzH)_2Py_2]OH$, $[Co(BzH)_2en]OH$, $[Co\ (FH)_2en]Cl$.

(DH = dimethylglyoxime)
(BzH = benzildioxime)
(FH = furildioxime)

As to the chemical behaviour of these compounds, the difference between the $[Co(DH)_2en]Cl$ compound and the compounds of the same type containing dipyridyl and phenantroline is striking: the first compound has a low solubility, is intensely coloured (grey to black), the other two being more soluble and of a lighter grey, the chloride (we use an ionic formula like for the other two compounds) being very difficultly precipitated; this fact would plead for the formulation of this compound as a non-electrolyte.

The compounds of this type rise another problem: that of isomerism.

As known, the complex compounds containing two glyoxime groups correspond to the *trans* configuration, where the two groups are in the same plane. Thus, between the two glyoxime groups hydrogen bonds are formed; this gives the complex molecule a particular stability.

The obtaining of $[Co\ (DH)_2\ o\text{-phen}]\ Cl$ and $[Co(DH)_2dyp]Cl$ compounds, in which besides the two glyoxime groups, a molecule is co-ordinated, occupying two co-ordination points, indicates the *cis* position of the two groups. The same reasons are also valid for compounds of the same type with benzil and furildioxime.

From the compounds pertaining to the non-electrolyte type, besides $[Co(DH)_2AnCl]$, we also obtained two compounds slightly different from this one, namely those containing thiosemicarbazide and rubeanic acid.

$$[Co\ (DH)_2\ (NH_2 - NH - CS = NH]\cdot 5H_2O$$

$$[Co\ (DH)_2\ (NH = CS - CS - NH_2)]\cdot 4\ H_2O$$

We succeeded in obtaining also a compound containing a single dimethylglyoxime molecule, as well as four thiourea molecules, which after their behaviour would correspond to the formula $[Co(DH)Tio_4]Cl_2\cdot 3H_2O$.

B. COMPLEX COMPOUNDS WITH PALUDRINE

Paludrine a disubstituted biguanide, namely N^1-para-chlorphenyl-N^5-isopropyl-biguanide, was expected to behave as a bidentate ligand, forming complex compounds with mono-, bi-, ter- and quadrivalent metals.

As to the complex compounds formed by Co(III) with paludrine [5], [6], our investigations proved the possibility of obtaining compounds of the following types:

$[Co\ (Pald\ H^+)_3]X_3$ $X = OH^-;\ Cl^-;\ Br^-;\ J^-;\ SCN^-;\ ClO_2^-;\ ClO_3^-;\ ClO_4^-;\ NO_2^-;\ NO_3^-;\ SO_4^{2-};\ C_2O_4^{2-};\ [Cr(SCN)_6]^{3-};\ [Cr(NH_3)_2\ (SCN)_4]^-\ [Co(NH_3)_2\ (NO_2)_4]^-$

$[Co\ Pald_3]$

$[Co\ (PaldH^+)_2X_2]X$ $X = NO_2^-;\ C_2O_4^{2-}$

$[Co\ (PaldH^+)_2\ en]X_3$ $X = NO_2^-$

$[Co\ (Pald\ H^+)(NH_3)_2(NO_2)_2]X$ $X = NO_2$

The complex compounds of the type $[Co(Pald\cdot H^+)_3]X_3$ may be obtained by direct synthesis from the respective Co(II) salts by oxidation with sodium chlorite or 30 percent hydrogen peroxide in the presence of paludrine at a certain pH. Thus, for the preparation of $[Co\ (Pald.H^+)_3]\ (OH)_3$, a pH above 10 is recommended; in the case of all compounds of this type, the pH must be maintained between 6 and 7.

The salts of the $[Co\ (Pald.H^+)_3]\ X_3$ series may be also obtained by metathetical reactions between the chloride of the series and the various simple and complex anions (as alkaline salts) or from the base of the series $[Co(Pald.H^+)_3]\ (OH)_3$ by neutralization with the respective acids at $pH = 6$

in ethyl alcohol medium. All these compounds with various pink tones are stable, difficultly soluble in water, easily soluble in alcohol and acetone.

The $[\mathrm{Co(Pald.H^+)_3}](\mathrm{OH})_3$ compound displays basic reaction in aqueous solution. The basic character was also evidenced by conductometric titration with sulphosalicylic acid in ethyl alcohol medium.

Since paludrine is a bidentate ligand, compounds of the type $[\mathrm{Co(Pald.H^+)_3}]\,\mathrm{X_3}$ were expected to show optical isomerism. We actually succeeded in doubling the $[\mathrm{Co(Pald.H^+)_3}]\,\mathrm{Cl_3}$ compound into optical antipodes using as reagent silver tartrate.

For precipitating from the solution the optically active forms, $\mathrm{K_3}[\mathrm{Cr(SCN)_6}]$ was used as reagent; it forms with the *laevo* form as well as with the *dextro* form slightly soluble compounds: $[\mathrm{Co}(\underset{d}{\mathrm{P}}\mathrm{ald.H^+})_3][\mathrm{Cr(SCN)_6}]$ and $[\mathrm{Co}(\underset{l}{\mathrm{P}}\mathrm{ald.H^+})_3][\mathrm{Cr(SCN)_6}]$ $[\mathrm{Co(Pald.H^+)_3}]\,{}^{\mathrm{Cl}}_{\mathrm{tartrat}} + \mathrm{K_3}[\mathrm{Cr(SCN)_6}] \rightarrow$ $[\mathrm{Co(Pald.H^+)_3}][\mathrm{Cr(SCN)_6}]$.

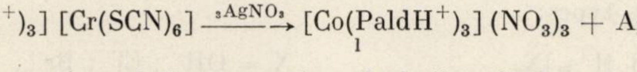
In another work [10], we proved that the reaction between $[\mathrm{Cr(SCN)_6}]^{3-}$ and $\mathrm{Ag^+}$ is quantitative, and showed that the $\mathrm{Ag_3}[\mathrm{Cr(SCN)_6}]$ is slightly soluble in water and alcohol; therefore, on treatment of the *dextro* and *laevo* forms with $\mathrm{AgNO_3}$, the following reactions take place:

$$[\mathrm{Co}(\underset{d}{\mathrm{P}}\mathrm{aldH^+})_3][\mathrm{Cr(SCN)_6}] \xrightarrow{3\mathrm{AgNO_3}} [\mathrm{Co}(\underset{d}{\mathrm{P}}\mathrm{aldH^+})_3](\mathrm{NO_3})_3 + \mathrm{Ag_3}[\mathrm{Cr(SCN)_6}]$$

$$[\mathrm{Co}(\underset{l}{\mathrm{P}}\mathrm{aldH^+})_3][\mathrm{Cr(SCN)_6}] \xrightarrow{3\mathrm{AgNO_3}} [\mathrm{Co}(\underset{l}{\mathrm{P}}\mathrm{aldH^+})_3](\mathrm{NO_3})_3 + \mathrm{Ag_3}(\mathrm{Cr(SCN)_6}]$$

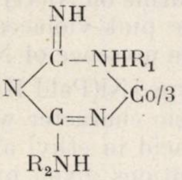
By evaporation of the respective alcoholic solutions, *laevo* and *dextro* crystals were separated. For the two optically active forms of the $[\mathrm{Co(Pald.H^+)_3}](\mathrm{NO_3})_3$ compound, the molecular rotation $M_D = \pm 2\,230°$ was obtained.

The results of our investigations, in agreement with Priyadaranjan Rây's conclusions about Co(III) complex compounds with biguanide and its disubstituted derivatives allow us to propose for the compounds of the type $[\mathrm{Co(Pald\,H^+)_3}]\,\mathrm{X_3}$ the following formulation:



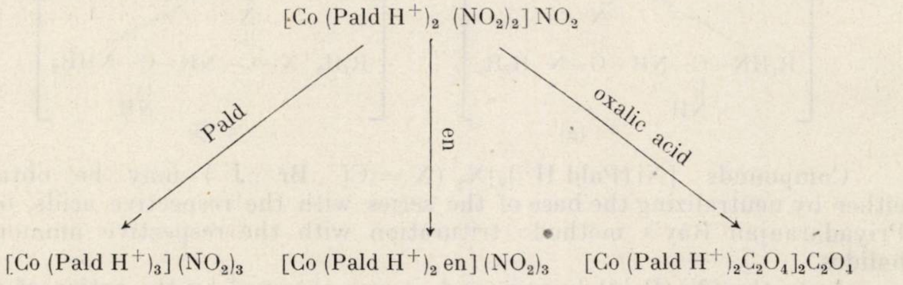
As to the $[\mathrm{CoPald_3}]$ compound, it was obtained by the oxidation of Co(III) with sodium chlorite in the presence of paludrine; the product was separated after being treated with NaOH at pH = 8.

The chemical behaviour of this substance, dried at 60°C, of grey-violet colour, argues for an internal complex of the type:



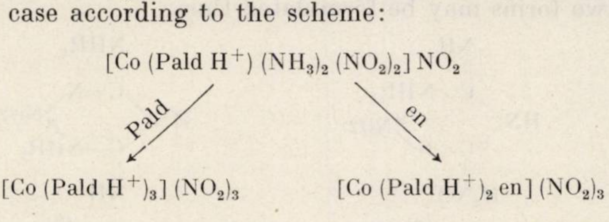
Concerning the products of type $[Co(Pald\ H^+)_2X_2]\ X$, we succeeded in obtaining $[Co(Pald.\ H^+)_2(NO_2)_2]\ (NO_2)$ by the action of sodium nitrate upon cobalt (II) chloride at pH=5−6 in the presence of paludrine.

The compound is very stable both in solid state and in alcoholic solution, anhydrous, difficultly soluble in water, slightly soluble in alcohol and acetone, brick-red coloured. Its behaviour towards paludrine, ethylenediammine and oxalic acid in absolute alcohol medium proves that it is the *cis* form. These reactions are given in the scheme below:


$[Co(Pald\ H^+)_2(NO_2)_2]NO_2$

$[Co(Pald\ H^+)_3](NO_2)_3$ $[Co(Pald\ H^+)_2en](NO_2)_3$ $[Co(Pald\ H^+)_2C_2O_4]_2C_2O_4$

Very interesting is the fact that by the action of paludrine on Erdmann salts, in equimolar proportion a yellow-orange product is obtained $[Co(Pald\ H^+)(NH_3)_2(NO_2)_2]NO_2$ partly soluble in water and alcohol. Under the action of excess paludrine and ethylendiammine, the same compounds are obtained as in the above case according to the scheme:


$[Co(Pald\ H^+)(NH_3)_2(NO_2)_2]NO_2$

$[Co(Pald\ H^+)_3](NO_2)_3$ $[Co(Pald\ H^+)_2en](NO_2)_3$

In the study undertaken about the synthesis and constitution of complex compounds formed by paludrine with bivalent metals, combinations of the following type were obtained:

$[M(Pald\ H^+)_2]X_2$ M = Ni and Pd

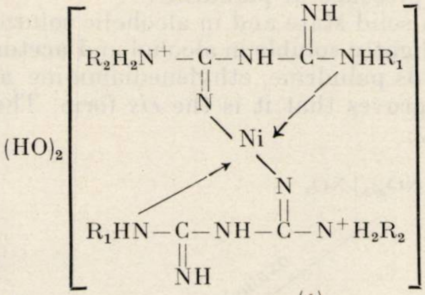
and

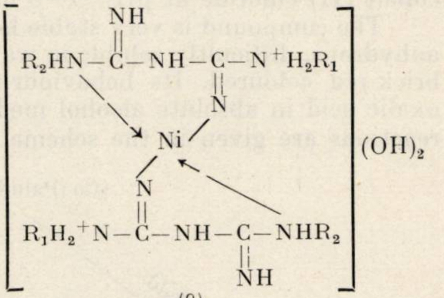
$[Ni\ Pald_2]$

The compound of the [Ni (Pald H^+)$_2$] $(OH)_2$ was obtained in the (α) and (β) forms, which differ from one another by the colour; the yellow (α) form is obtained by the action of paludrine on Ni(II) chloride in the presence of NaOH at a pH of 10—12, while the pink-violaceous (β) form is obtained by the action of [Ni $(NH_3)_6$] Cl_2 in the presence of NaOH, at a pH of 10—12.

The compounds of the type [Ni(Pald H^+)$_2$] $(OH)_2$ show in aqueous solution a basic reaction. The basic character was evidenced by conductometric titration with sulphosalicilic acid in ethyl alcohol medium.

According to the formulations given by Priyadaranjan Rây for the (α) and (β) modifications of Ni(II) complex compounds with other disubstituted derivatives of biguanides, the two forms obtained by us might be formulated thus:

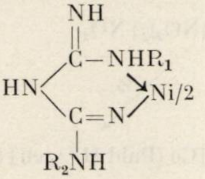

(α)

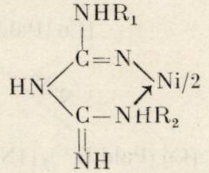

(β)

Compounds [Ni (Pald H^+)$_2$]X_2 ($X = Cl^-, Br^-, J^-$) may be obtained either by neutralizing the base of the series with the respective acids, or by Priyadaranjan Rây's method: trituration with the respective ammonium halides.

As to the [Ni (Pald)$_2$] compound, it was obtained by the action of paludrine upon Ni(II) chloride in the presence of NaOH at pH = 8—9, in alcoholic medium. By evaporation of the alcoholic solution, the (α) form is obtained as yellow crystals, while the pink (β) form is obtained by precipitation of the alcoholic solution with water.

These two forms may be formulated thus:


(α)


(β)

Determinations of electrical conductibility made on [Ni(Pald H^+)$_2$] $(OH)_2$ and Ni[(Pald)$_2$] in acetone medium show a much larger conductibility for the former compound than for the latter which is formulated as an internal complex of non-electrolyte type.

Paludrine forms with Pd(II), compounds of the [Pd(Pald H^+)$_2$]X_2 type; these are obtained by the action of paludrine on $K_2[PdCl_4]$ at pH = 3—4.

If the same synthesis takes place in the presence of sodium chlorite, one obtains grey compounds of non-electrolyte type $[Pd\,(Pald\,H^+)_2X_2]$, which can present *cis trans* isomerism. Compounds of this type correspond to Pd(IV); this idea is borne out by the fact that the same compounds can also be obtained by the action of paludrine on $K_2[PdCl_6]$.

Investigations in the field of Pd(IV) complex combinations with paludrine are now under way.

From the above it follows that a series of the combinations thus obtained rose structural problems, namely geometrical isomerism problems.

Besides the methods so far raised for elucidating these problems, determinations of infrared absorption spectra, determinations of dipole moments as well as magnetic determinations would be of particular help.

Determinations of absorption spectra in the visible and ultra-violet region for the compounds of different types mentioned above, but differing by the nature of the ligands are now under way, with the purpose of discovering the various effects that might take place.

Laboratory of Inorganic Chemistry, Chemical
Department, University of Bucharest

Received for publication November 10, 1961

REFERENCES

1. P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Brezeanu, S. Popescu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **3,** 517 (1957).
2. — Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3,** *1*, 127 (1958).
3. — Anal. Univ. Bucureşti, **19,** 43 (1958).
4. P. Spacu, M. Brezeanu, A. Kriza, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., *1*, 149 (1961).
5. P. Spacu, C. Gheorghiu, I. Albescu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., *1,* 159 (1961).
6. — Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., *1*, 171 (1961).
7. P. Spacu, I. Albescu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., *1*, 179 (1961).
8. Priyadaranjan Râv, J. Indian chem. Soc., **32,** *3*, 141 (1955).
9. — Chem. Rev., **61,** 313 (1961).
10. P. Spacu, C. Gheorghiu, E. Antonescu, Z. analyt. Chem., **174,** 81 (1960).

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MOLTEN SALTS BY THE OSCILLOGRAPHICAL METHOD. THE MIXTURE AgBr + AgCl AND THE PURE SALTS KBr AND NaBr

BY

S. STERNBERG and LUDMILA MEDINȚEV

In this paper, the back e. m. f. were determined for the $AgBr + AgCl$ mixture, as well as for the pure KBr and NaBr salts, by making use of an oscillographic circuit.

From the back e. m. f. of the mixtures (Ep), and of pure AgBr, $(Ep)_0$, the thermodynamical activity and the activity coefficients of AgBr were computed.

Good agreement was found between the activity coefficients obtained from oscillographic measurements and those obtained by the method of the formation cells. On the basis of these results, the use of the oscillographic method was suggested for computing the thermodynamical activity in the binary mixtures of molten salts.

For molar fractions $M_{AgBr} < 0.4$, the existence of a concentration polarization was ascertained.

Likewise, the back e. m. f. was determined for KBr and NaBr, as a function of temperature.

The back e. m. f. — time curves were obtained for pure KBr. The shape of these curves is dependent to a great extent on the temperature.

Thus, at high temperature (over 800°C), the existence of a marked depolarization is ascertained, probably caused by the desorption of the halogen from the carbon electrode.

The physico-chemical study of molten salts registered in the last 4—5 years a particular development caused by the theoretical interest of this problem, as well as by the numerous industrial uses of molten electrolytes [1].

A many-sided investigation in this field was made by I. G. Murgulescu and co-workers in several papers published between 1957—1961. A first series of papers was dedicated to the elaboration of new experimental methods that allow the exact computation of excess thermodynamic properties in the mixture of molten salts. Thus in the notes [2], [3], [4], I. G. Murgulescu and S. Sternberg showed that thermodynamic activities calculated from fusion diagrams agree with those calculated by the usual method of formation cells and they proposed relationships that allow the use of fusion diagrams for studying excess thermodynamic properties of mixtures of ionic liquids. I. G. Murgulescu and D. L. Marchidan demonstrated [6] the possibility of using concentration cells for determining activities of molten salts and proposed a cell that can be used for this purpose, showing that the diffusion potential in molten salts is negligible. I. G. Murgulescu and Letiţia Marta measured [7] vapour tensions in molten salts and for the first time showed that the activities calculated from vapour tensions agree with those determined by potentiometric and crioscopic measurements.

For mixtures of ionic liquids there exists no molecular-kinetic theory as for instance Debye and Hückel's theory for dilute solutions of electrolytes.

In paper [8] the elaboration of a molecular-kinetic theory was attempted, referring to excess thermodynamic properties in mixtures of molten salts. On the basis of the results obtained, a classification of binary mixtures of molten salts was proposed. An interpretation of excess thermodynamic properties of binary mixtures of molten salts was also given.

On the basis of the structure analogy between solid and liquid state, relationships were proposed that allow the calculation of the heat of mixing from physical constants of simple salts.

Another group of works was devoted to transport phenomena in molten salts. Interesting results were obtained by I. G. Murgulescu and Şt. Zuca in [9], where molecular kinetic interpretation was given to the mechanism of viscous flow in molten salts. Measurements of transport numbers in molten salts were initiated [10] by I. G. Murgulescu and D. Topor, using radioactive tracers and at present the study of optical properties of molten salts is being undertaken by I. G. Murgulescu and C. Volanschi [11].

The present work is a continuation of the above researches and concerns the investigation of new experimental methods for the determination of thermodynamic properties of mixtures of molten salts.

Excess thermodynamic properties of binary mixtures of molten halides are usually determined by e.m.f. measurements of cells of the type:

$$Me_{\mathrm{I}} \mid \underset{(x_1)}{Me_{\mathrm{I}}(X_1)}\, n_1 + \underset{(x_2)}{Me_{\mathrm{II}}(X_{\mathrm{I}})}\, n_2 \mid C, (X_{\mathrm{I}})_2\, (g,\ 1\ \mathrm{atm}) \qquad \mathrm{I}$$

for a mixture with common anion, or

$$Me_{\mathrm{I}} \mid \underset{(x_1)}{Me_{\mathrm{I}}(X_{\mathrm{I}})}\, m_1 + \underset{(x_2)}{Me_{\mathrm{I}}(X_{\mathrm{II}})}\, m_2 \mid C, (X_{\mathrm{I}})_2\, (g,\ 1\ \mathrm{atm}) \qquad \mathrm{II}$$

for a mixture with common cation.

The halogen was noted by X, and the molar fractions by x_1 and x_2. Let the electromotive force of cells with pure salt (when $x_1 = 1$ and $x_2 = 0$) be denoted by E_0. If E_1 is the e.m.f. of the cell with mixture, then the thermodynamic activity a_1 of the first component can be calculated from the Nernst relation

$$E_1 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_1 \tag{1}$$

and a_2 is calculated from the Gibbs-Duhem relation.

From the electromotive forces E_1 and E_2 we can also calculate the excess partial molar functions of the free energy ($\overline{F}_1^E$), entropy ($\overline{S}_1^E$) and heat of mixing ($\overline{H}_1^E$) through the well-known relations:

$$\begin{aligned} \Delta F_0 &= -nFE_0 & \Delta S_0 &= -nF\left(\frac{dE_0}{dT}\right) & \Delta H_0 &= \Delta F_0 + T\Delta S_0 \\ \Delta F_1 &= -nFE_1 & \Delta S_1 &= -nF\left(\frac{dE_1}{dT}\right) & \Delta H_1 &= \Delta F_1 + T\Delta S_1 \end{aligned} \tag{2}$$

where F is Faraday's number.

The formation cells of type I and II are realized according to the method described by Lorentz [12] and improved by Hildebrand and Salstrom [13], Lantratov [14], Delimarschi [15] and I. G. Murgulescu and S. Sternberg [2], [16], [5]. The method of formation cells was applied especially to mixtures of silver halides with alkali halides [13], [2], [16], [5] and of lead halides with alkali halides [14], [15].

However, the method of formation cells presents serious experimental difficulties due especially to the preparation of a halogen reversible electrode. Thus it cannot be applied to iodides. It cannot be further applied to the study of alkali halide mixtures because of the difficulties in obtaining an accurate metallic electrode.

Part of the difficulties associated with formation cells can be eliminated obtaining the latter by preliminary electrolysis and by measuring the e.m.f. immediately after switching off the current. The electromotive force thus measured is in fact the back e.m.f. for the electrolysis of the corresponding melt and will be denoted by E_p. Such measurements were performed by Cambi and Devoto [17] by the "revolving switch" method. However, this method was not applied to the determination of thermodynamic activities in melts. The present work reports the possibility of using polarization tension measurements with the purpose of determining thermodynamic activities in binary mixtures of molten salts and proposes an oscillographical scheme to be used to this purpose. Let the back e.m.f. for the electrolysis of pure molten salts, respectively of the mixture, be denoted by $(E_p)_0$ and $(E_p)_1$.

For calculating the thermodynamic activity from back e.m.f. measurements the condition: $(E_p)_0 = E_0$, $(E_p)_1 = E_1$ respectively $(E_p) - (E_p)_0 = E_1 - E_0$ must be fulfilled.

Certain works concerning electrode processes in molten salts [19], [20] show that the back e.m.f. $(E_p)_0$ in the electrolysis of pure AgBr, AgCl and AgI do not depend on the intensity of the polarization current and are practically equal with the electromotive force E_0 of the formation cells of type

$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{Ag\ Hal}\,\big|\,\mathrm{C,\ Cl_2}\ (g,\ 1\ \mathrm{atm}) \qquad \mathrm{III}$$

obtained by the classical method proposed by Hildebrand. It was thus shown that the discharge of metallic and halide ions takes place in melts, practically without activation over potential.

In the present paper, back e.m.f. $(E_p)_1$ were measured for the electrolysis of mixtures of molten salts. It was shown that the back e.m.f. $(E_p)_1$ are also practically equal with the reversible e.m.f. E_1 and consequently that measurements of back e.m.f. can be used for determining the thermodynamic activity in binary mixtures of melts. Also back e.m.f. for the electrolysis of KBr and NaBr were determined.

EXPERIMENTAL METHOD

The employed scheme is shown in figure 1. The electrolytic cell was constructed from a hard glass crucible (for temperatures under 600°C) or of porcelain (for temperatures over 600°C) into which the electrodes, thermocouple and electrolyte are introduced. The anode was a graphite rod with 0.6 cm diameter. The surface of the anode was about 1 cm². In experiments with silver halides, the cathode was a silver plate of dimensions 0.5 cm × 3 cm.

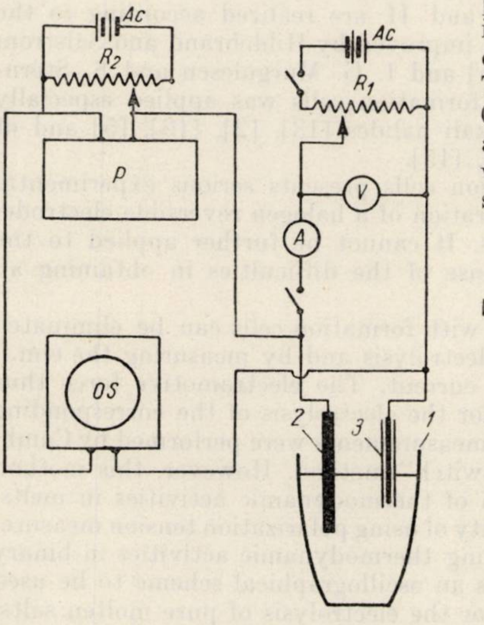


Fig. 1. — *A* — Ampermeter; *V* — Voltmeter; *P* — Potentiometer; *OS* — Oscilloscope; *1* — porcelain cell; *2* — anode; *3* — cathode.

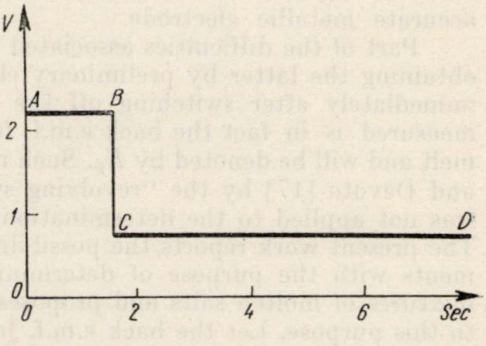


Fig. 2. — Oscillogram of current switching off in the electrolysis of AgBr (I = 2A; t° = 500°C).

In experiments with alkali halides, the cathode was a copper rod with the diameter = 0.3 cm, introduced into a porcelain tube. For alkali halides, wolfram cathodes as well as graphite cathodes were also tried. The studied melt was preliminarily electrolized at a desired current intensity, for 20—30 minutes; afterwards the current is abruptly cut off and by means of an oscilloscope with persistent trace of type ENO-1, the e.m.f. of the cell formed during the electrolysis was measured. Time measurements were made with a precision of about 10^{-2} seconds. A more detailed description of the scheme used by us can be found in [19].

Figure 2 represents a typical obtained oscillogram. The horizontal line A—B represents the potential difference (V) between the two electrodes during the electrolysis.

In previous papers [19], [20] it had been shown that the segment BC is the ohmic potential and point C, the back e.m.f. E_p.

In order to obtain the sensitivity necessary for thermodynamic calculations, a part of the tension measured by the oscillograph must be compensated by another electromotive force of known value (V_C). To the same purpose in the present work the measurement of the tensions BC unnecessary in the thermodynamic calculation, has been abandoned and only the tensions corresponding to points C of the oscillograms were measured. If one works on the scale of maximum sensitivity of the oscillograph, the line AB does not appear on the oscilloscope screen during preliminary electrolysis. On switching off the current, only the line CD will appear on the screen. As the oscilloscope spot has a persistence of about 10 seconds, point C can be easily read. The compensation tension is so chosen that tensions of about 0.100 V may be measured on the oscilloscope screen. Thus the back e.m.f. E_p can be read with a precision of about 0.0015 V.

RESULTS

In the present paper the electromotive forces $(E_p)_1$ of the piles formed during the electrolysis of the mixture AgBr + AgCl were measured. The current intensity during preliminary electrolysis was maintained at 0.3 A. During preliminary electrolysis one of the components of the mixture, namely AgBr is consumed. For each experience the molar fractions were corrected, account being made for the current consumed in the electrolysis. The corrections are moreover small and the errors that might thus arise, negligible.

The results obtained are included in table 1. In the same table are also included the e.m.f. of the formation cells:

$$\mathrm{Ag} \mid \underset{(x_1)}{\mathrm{AgBr}} + \underset{(x_2)}{\mathrm{AgCl}} \mid \mathrm{C}, \mathrm{Br}\ (g,\ 1\ \mathrm{atm})$$

obtained without electrolysis. The differences $(E_1-E_0)_1$, $(E_p)_1-(E_p)_0$, as well as the activity a and the coefficients γ obtained in this study and those found by e.m.f. measurements [5] are also given. The agreement is satisfactory for molar fractions $N_1 > 0.4$, between the thermodynamic activities obtained by the oscillographic method and those obtained by the classical method.

As may be inferred from table 1, for molar fractions $N_1 < 0.4$, the differences $(E_{p_1}) - (E_p)_0$ are larger than $(E_1 - E_0)$ hence the method of back e.m.f. measurements gives smaller values for thermodynamic activity. This

Table 1

AgBr + AgCl

x_1	$(E_p)_1$ V Oscillographic measurements	E_1, V Formation cells	$(E_p)_1-(E_p)_0$ in volts	E_1-E_0 in volts	a_1		γ_1	
					Oscill. measurements	Formation cells	Oscill. measurements	Formation cells
500° C								
1	0.7827	0.7845	0	0			1	1
0.80	0.7882	0.7902	0.0055	0.0057	0.92080	0.9176	1.151	1.147
0.60	0.8028	0.8008	0.0201	0.00163	0.7398	0.7848	1.233	1.308
0.40	0.8257	0.8200	0.0430	0.0350	0.5248	0.5868	1.312	1.467
0.20	0.8542	0.8350	0.0715	0.0505	0.3410	0.4680	1.705	2.340
575° C								
1	0.7595	0.7629	0	0			1	1
0.80	0.7704	0.7710	0.0109	0.0081	0.8608	0.8944	1.076	1.118
0.60	0.7778	0.7832	0.0153	0.0203	0.7776	0.7377	1.296	1.261
0.40	0.8037	0.8031	0.0432	0.0402	0.5540	0.5768	1.385	1.442
0.20	0.8313	0.8191	0.0718	0.0563	0.3740	0.4630	1.870	2.315

deviation is caused of course by concentration overvoltage which for poorer AgBr mixtures takes larger values that can no more be neglected.

In order of determining the possibilities of extending the method of "back e.m.f." to the thermodynamical study of halide mixtures, back e.m.f. of pure KBr as well as their variation during the first seconds after switching off the current were also measured. Results obtained for a 2A current are given in table 2. In table 3, back e.m.f. of KBr at 800°C with cathodes from various materials are given. For alkali halides, no measurements of formation cells "without electrolysis" exist which our data could be compared with. Data obtained with copper cathodes are close to those found by Cambi and Devoto (with cathode from the same material) using the "revolving switch" method.

Table 2

KBr

Current intensity = 2A

Temp.	$(E_p)_0$, V	Temp.	(E_p), V
730	3.110	796	3.065
740	3.098	800	3.062
750	3.092	808	3.055
758	3.086	812	3.050
762	3.083	815	3.045
772	3.080	823	3.022
780	3.074	844	3.008
790	3.070		

Table 3

KBr

800° C

Cathode	E_0	
	Current intensity during preliminary electrolysis	
	2A	0.3 A
Coal	3.060	
Copper	3.060	3.020
Iron	3.172	
Wolfram	3.020	
Copper (Cambi, Devoto [18])	3.12	

It may be noted that, unlike silver halides, the KBr back e.m.f. depends on the current density during preliminary electrolysis. In table 4, NaBr back e.m.f. *versus* temperature are given. In figure 3, the variation of the back e.m.f. E_p of KBr during the first 6 seconds after current interruption are given. At several temperatures it was observed that the features of the curves depend very much on temperature. At high temperatures, a drop of the tension takes place during the first seconds after current interruption. In a paper in press [20], it was shown that a likewise drop of the back e.m.f. at temperatures higher than 800°C occurs with silver salts. In the same paper it was shown that for temperatures higher than about 750°C, the polarization tension of silver halides is no more independent of current density: at current densities higher than about 0.5 A/cm^2, E_p is practically equal to E_0, but at lower current densities, E_p is sensibly lower than the reversible electromotive force of formation cells. All these facts show that in the electrolysis of molten salts at higher temperatures than about 750°—800°C, depolarization phenomena arise, that might be attributed to the halogen desorption from the graphite electrode. With alkali halides, intense solvation of the alkaline metal is of course involved.

Table 4

NaBr

Current intensity = 2A

Temp.	E_0	Temp.	E_0
805	2.862	879	2.807
818	2.853	888	2.790
822	2.850	890	2.790
860	2.806	892	2.787
870	2.814		

Determinations for mixtures of alkali halides are made at higher temperatures and the above described depolarization phenomena are indeed a difficulty for the determination of thermodynamic activities by our method. However, it may be assumed that at equal current densities depolarization effects will be the same for both the pure salt and the mixture. In this case the difference $(E_p)_1 - (E_p)_0$ will depend only on the thermodynamic activity a_1 of the component decomposed by electrolysis and will be practically equal to the difference $(E_1 - E_0)$ necessary for the calculation of the thermodynamic activity.

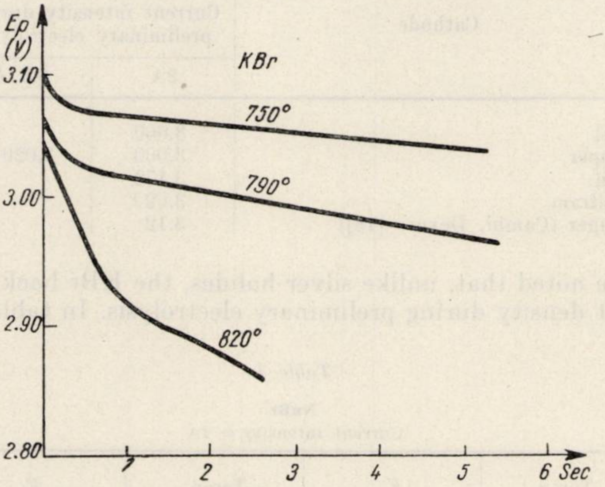


Fig. 3. — Variation of the back e.m.f. against time at different temperatures for KBr.

CONCLUSIONS

The results obtained with the systems AgBr + AgCl entitle the method of back e.m.f. for determining the thermodynamic activity in molten salt mixtures to be confidently used. At temperatures below 700°C and with molar fractions $N_1 > 0.4$, the method is easy to apply and can replace in many cases measurements of formation cells that are much more difficult to realize. At a polarisation current of about 0.3 A/cm^2 and for molar fractions $N_1 < 0.4$, lower activity values are obtained because of a concentration overvoltage. For alkali halide mixtures certain precautions must be taken for reducing to a minimum extent the depolarization effects caused by the high temperatures involved. Thus temperatures during the experiment must be lower than 800°C. Also electrode surfaces must be kept equal during the experiments with pure salts and mixtures, in order that the difference $(E_p)_1 - (E_p)_0$ be influenced as little as possible by depolarization errors.

The method presents interest especially for the thermodynamic study of alkali halide mixtures with a common cation (for instance NaBr + NaCl) and with iodine mixtures, which are difficult to study by the classical potentiometric method. With halide mixtures with common cation, the concentration polarization takes place at the anode. Stirring of the electrolyte by the gas evolved at the anode leads to a lowering of the polarization overvoltage and of course influences favourably activity measurements by the method proposed by us.

Chemical Centre of the
Academy of the R.P.R.
Bucharest

Received for publication October 21st, 1961

REFERENCES

1. J. O'M. Bockris, *Modern aspects of electrochemistry*, London, Butterworths, **1959.**
2. I. G. Murgulescu, S. Sternberg, Rev. chim., Acad. R.P.R. **2,** 251 (1957).
3. — Rev. chim., Acad. R.P.R. **3,** 55 (1958).
4. S. Sternberg, Rev. chim., Acad. R.P.R., **3,** 77 (1958).
5. I. G. Murgulescu, D. I. Marchidan, Rev. chim., Acad. R.P.R., **3,** 47 (1958).
6. И. Г. Мургулеску, Д. И. Маркидан, ЖФХ, **34,** 2534 (1960).
7. I. G. Murgulescu, Letiția Marta, Rev. chim., Acad. R.P.R., **2,** 317 (1961).
8. I. G. Murgulescu, S. Sternberg, Stud. cerc. chim. Acad. R.P.R., **9,** 39, (1961); Z. Physik. Chem., **219,** 114 (1962).
9. I. G. Murgulescu, St. Zuca, Stud. cerc. chim. Acad. R.P.R., **7,** 325 (1959); Z. Physik. Chem., **218,** 379 (1961).
10. I. G. Murgulescu, D. Topor, Z. Physik. Chem. (in the press).
11. I. G. Murgulescu, C. Volanschi, Stud. cerc. chim. Acad. R.P.R., **7,** 475 (1959); Stud. cerc. chim. (in the press).
12. R. Lorentz, Kaufler, *Electrochemie geschmolzener Salze.* Leipzig, 1909.
13. J. Hildebrand, E. Salstrom, J. Amer. chem. Soc., **52,** 4641 and 4651 (1930); **54,** 4257 (1932).
14. М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев, ЖПХ, **27,** 723 (1954).
15. Б. Ф. Марков, И. К. Делимарский, И. Д. Панченко, ЖФХ, **29** (1955) 51.
16. S. Sternberg, S. Gheorghiu, Stud. cerc. chim. Acad. R.P.R., **7,** 107 (1959).
17. Cambi, Devoto, Gazz. Chim. Ital., **57,** 836 (1927).
18. — Giorn. chim. ind. aplic., **8,** *6*, 303 (1926).
19. S. Sternberg, D. Marchidan, Z. Physik. Chem. (in the press).
20. I. G. Murgulescu, S. Sternberg, L. Medințev, C. Mustețea, Electrochimica Acta (in the press).

Dédié au professeur
I. G. MURGULESCU

SUR LES COMPOSÉS D'ADDITION DE $TiCl_4$ AVEC DIVERS COMPOSÉS OXYGÉNÉS

PAR

B. P. SUSZ
(Genève)

En étudiant les modifications caractéristiques des spectres infrarouges produits par l'addition de divers accepteurs électroniques aux composés carbonylés, l'auteur prouve que la liaison donneur-accepteur de ces composés est une liaison de coordination.

Le spectre infrarouge d'un composé d'addition solide, le para-dioxane-$TiCl_4$, permet à l'auteur de confirmer l'existence d'une liaison entre l'oxygène du noyau du dioxane et l'accepteur électronique.

Les composés d'addition sont de plus en plus étudiés à l'aide de la spectrométrie infrarouge, qui donne souvent d'importantes indications sur leur structure. On peut citer comme exemple les recherches récentes de Murgulescu et Sahini sur le spectre de vibration d'oxalates complexes [1], dans le but de déterminer le caractère plutôt covalent ou plutôt ionique de la liaison métal-ligandum.

Depuis 1953, nous avons étudié dans notre laboratoire l'addition de divers accepteurs électroniques sur des cétones et sur d'autres composés oxygénés [2]. Par l'analyse du spectre infrarouge, nous avons montré que la fixation des acides de Lewis se fait d'ordinaire par une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène de la liaison carbonyle et l'accepteur, ce qui produit des modifications caractéristiques du spectre de vibration. Nous résumons dans le tableau 1 quelques-unes de nos observations relatives à l'addition stœchiométrique du tétrachlorure de titane, en y joignant un résultat de Bystrov, Filimonov et Terenin, qui ont également étudié des composés de même type [3], [4].

Tableau 1

Variations de fréquences de vibration apportées par l'addition de tétrachlorure de titane (cm^{-1})

Composés (état solide)	$\Delta\omega(C=O)$	$\Delta\omega_a$
Acétone — $TiCl_4$[5]	$1625-1712=-87$	$1245-1225=20$
Acétophénone — $TiCl_4$ [6]	$1515-1668=-153$	$1295-1280=15$
Benzophénone — $TiCl_4$ [6]	$1555-1675=-120$	$1300-1260=40$
Benzophénone — $2TiCl_4$ [6]	$1525-1675=-150$	$1295-1260=35$
Acétate d'éthyle — $TiCl_4$ [3], [4]	$1630-1750=-120$	$1320-1250=70$
Benzoate de méthyle — $TiCl_4$ [7]	$1565-1720=-155$	$1335-1280=55$
2,6-diméthylbenzoate de méthyle — $TiCl_4$ [7]	$1550-1720=-170$	$1330-1265=65$
Mésitoate de méthyle — $TiCl_4$ [7]	$1560-1730=-170$	$1330-1265=65$
Chlorure d'acétyle — $TiCl_4$ [8]	$1620-1802=-182$	—
Chlorure de benzoyle — $TiCl_4$ [9]	$1553-1773=-220$	—
Chlorure d'ortho-méthyl-benzoyle — $TiCl_4$ [9]	$1550-1770=-220$	—

Remarque: d'après un travail récent de Josien et collaborateurs [10] par suite d'une résonance de Fermi, la valeur probable de la fréquence pure ω $(C=O)$ du chlorure de benzoyle serait située vers 1750 cm^{-1}. L'abaissement serait alors d'environ 200 cm^{-1}.

On trouvera dans la colonne 2 du tableau 1 le calcul de l'abaissement très marqué de la fréquence de vibration de valence associée directement à la présence du groupe carbonyle, lorsque l'on passe du composé libre au composé d'addition. Cet abaissement vaut:

$\Delta\omega\ (C=O) = \omega\ (C=O)$ carbonyle libre — $\omega\ (C=O\rightarrow)$ carbonyle perturbé.

Le calcul des déplacements relatifs des atomes au cours de cette vibration, effectuée sur un modèle simplifié de l'acétone (tableau 2 et figure 1), montre que cette vibration, qui est constituée essentiellement par le déplacement des atomes du groupe carbonyle, doit bien être fortement modifiée mécaniquement et physiquement par l'addition de l'accepteur sur l'atome d'oxygène. On doit admettre un abaissement d'environ 20% de la constante de force k_{CO} et de l'ordre de la liaison carbonyle [5] pour le cas de $CH_3-CO-CH_3$, $TiCl_4$, ce qui correspond à une migration électronique considérable en direction de l'accepteur (le moment de dipôle du composé dipropylcétone — BF_3 est, par exemple, de 4 D plus élevé que celui de la cétone [11]).

On remarquera que nous avons observé des abaissements plus considérables pour les composés aromatiques que pour les aliphatiques; la conjugaison avec le noyau benzénique favorise les divers effets cités.

Dans la colonne 3 du tableau 1, nous avons calculé l'élévation caractéristique d'une fréquence ordinairement présente chez les composés carbonylés vers 1 200 — 1 280 cm^{-1}. Cette élévation vaut:

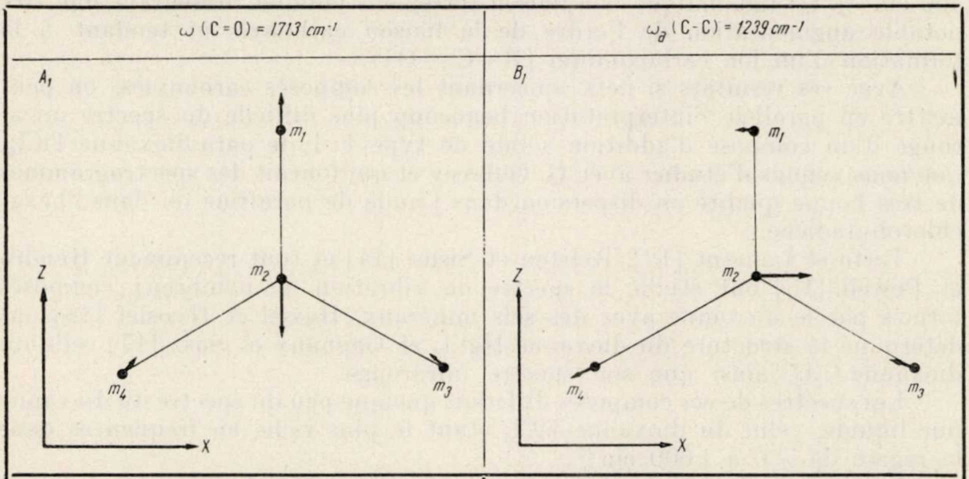
$$\Delta\omega_a = \omega_a \text{ (carbonyle libre) } - \omega_a \text{ (composé d'addition).}$$

Nous avons également effectué le calcul des déplacements relatifs des atomes au cours de cette vibration pour l'acétone (figure 1 et tableau 2).

Tableau 2

Modèle adopté pour le calcul des déplacements des vibrations de l'acétone [5]

Modèle moléculaire	Constantes de force	Fréquences et symétrie
$m_1 = 16$ (O)	$k_{CO} = 10{,}34$ mdyne/A°	symétrie: C_{2v}
$m_2 = 12$ (C)	$k_{CC} = 4{,}40$ mdyne/A°	$\omega(C = O)$ calculé = 1 713cm^{-1}
		observé : 1 712cm^{-1}
$m_3 = m_4 = 15$ (CH_3)	$k_\beta = 0{,}40$ mdyne.A°/radian	ω_a (C−C) calculé = 1 239cm^{-1}
$r_{CO} = 1{,}22$ A°		observé : 1 225cm^{-1}
$r_{CC} = 1{,}54$ A°	$k_\gamma = 1{,}10$ mdyne.A°/radian	normation des déplacements:
angle CCO = 120° = β		$\Sigma(x_i^2 + z_i^2) = 1.$
angle CCC = 120° = γ	(oscillateur harmonique)	


ω (C=O) = 1713 cm^{-1}
ω_a (C-C) = 1239 cm^{-1}
A_1
B_1
m_1
m_2
m_3
m_4
Z
X

$x_1 = 0$ $z_1 = 0{,}520$
$x_2 = 0$ $z_2 = -0{,}844$
$x_3 = -0{,}072$ $z_3 = 0{,}060$
$x_4 = 0{,}072$ $z_4 = 0{,}060$
angle du déplacement m_3 avec la liaison C−C: 10°.

$x_1 = -0{,}047$ $z_1 = 0$
$x_2 = 0{,}861$ $z_2 = 0$
$x_3 = -0{,}319$ $z_3 = 0{,}161$
$x_4 = -0{,}319$ $z_4 = -0{,}161$
angle du déplacement m_3 avec la liaison C−C: −3°.

Fig. 1. — Déplacements relatifs des atomes au cours des vibrations de l'acétone.

On voit que cette fréquence représente bien avant tout, comme divers auteurs l'ont relevé [3], [12], le déplacement antisymétrique des atomes de carbone des 2 liaisons C — C. Mais la figure 1 montre aussi que cette vibration produit une déformation assez marquée de l'angle $CH_3 - C = O$. L'addition de l'accepteur électronique va donc agir de nouveau sur la valeur de cette fréquence en faisant intervenir en plus de la constante de déformation k_{CCO}, éventuellement modifiée, une constante de déformation nouvelle k_{COA} intéressant l'accepteur A.

Pour les cétones asymétriques et les esters (symétrie maximum C_s), cette fréquence gardera approximativement la même signification que pour les vibrations C — CO — C ou C — CO — O et subira des modifications analogues.

En résumé, l'étude des spectres de vibration apporte bien la preuve que la liaison donneur-accepteur de ces composés est une liaison de coordination.

Il est donc d'autant plus intéressant que nous ayons pu montrer, il y a plusieurs années déjà, qu'il existe certains composés d'addition de structure tout à fait différente à l'état solide. Avec l'accepteur $TiCl_4$, jusqu'à aujourd'hui, ce sont les 2 composés stœchiométriques de type 1 : 2 répondant aux formules de [9] : chlorure de 2,6-diméthylbenzoyle-2 $TiCl_4$ et chlorure de 2,4,6-triméthylbenzoyle-2 $TiCl_2$, pour chacun desquels on observe une fréquence de forte intensité, située à 2 185 et 2 175 cm^{-1} ($\Delta\omega$ (C = O) vaut donc environ 400 cm^{-1}). Ce fait indique une liaison fortement ionique, présentant une très notable augmentation de l'ordre de la liaison carbonyle et tendant à la formation d'un ion carboxonium $[R{-}C\equiv O]^+$.

Avec ces résultats si nets concernant les composés carbonylés, on peut mettre en parallèle l'interprétation beaucoup plus difficile du spectre infrarouge d'un composé d'addition solide de type 1 : 1, le para-dioxanne-$TiCl_4$, que nous venons d'étudier avec G. Oulevey et qui fournit des spectrogrammes de très bonne qualité en dispersion dans l'huile de paraffine ou dans l'hexachlorobutadiène.

Tarte et Laurent [13], Rolsten et Sisler [14] et tout récemment Hendra et Powell [15] ont étudié le spectre de vibration de nombreux composés formés par le dioxanne avec des sels minéraux. Hassel et Hvoslef [16] ont déterminé la structure du dioxanne-$HgCl_2$ et Gagnaux et Susz [17] celle du dioxanne-C_2I_2, ainsi que son spectre infrarouge.

Les spectres de ces composés diffèrent quelque peu du spectre du dioxanne pur liquide, celui du dioxanne-$TiCl_4$ étant le plus riche en fréquences dans la région de 700 à 1 600 cm^{-1}.

Le tableau 3, établi selon nos mesures (et celles de Tarte et Laurent pour l'accepteur $HgCl_2$) donne quelques fréquences de ces composés.

Tableau 3

Fréquences de vibration de composés d'addition du *p*-dioxanne (cm^{-1}; *F* = intense, *M* = intensité moyenne, *f* = intensité faible, *l* = large)

p-dioxanne(D)	1 256 *F*	1 120 *FF*	1 082 *MF*	885 *F*	868 *FF*
D — $HgCl_2$ [13]	1 258	1 116	1 084	892	858
D — C_2I_2	1 256 *F*	1 110 *F*	1 082 *M*	889 *f*	857 *FF*
D — $AlCl_3$	1 260 *F*	1 100 *MF*	1 072 *ff*	895 *M*	837 *Fl*
D — $TiCl_4$	1 254 *MF*	1 090 *F*	1 072 *ff*	888 *M*	855+830 *F*

On remarque tout d'abord que les fréquences 1 256 et 885 cm^{-1} du dioxanne liquide, attribuées selon Tarte et Laurent à une déformation des liaisons C—H, ne sont pas déplacées. Au contraire, les vibrations 1 120 (dues au groupe C—O—C selon Rolsten et Sisler), 1 082 et 868 cm^{-1} (dues au noyau C_4O_2 d'après Tarte et Laurent) s'abaissent en fonction de la force de l'accepteur électronique. Ces abaissements sont certainement assez faibles comparés avec ceux des cétones et des esters discutés ci-dessus, mais ils permettent cependant de confirmer l'existence d'une liaison entre l'oxygène du noyau du dioxanne et l'accepteur électronique étudié ici: le tétrachlorure de titane.

Laboratoire de chimie physique,
Université de Genève,
Suisse

Manuscrit reçu à la rédaction
le 16 décembre 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. I. G. Murgulescu, V. E. Sahini, Revue univ. des Mines, [9], **15**, *5*, 1 (1959).
2. B. P. Susz, I. Cooke, Helv. Chim. Acta, **37**, 1273 (1954).
3. D. Bystrov, V. Filimonov, A. Terenin, Proceed. Symp. chem. of Co-ordination Compounds, **II**, Agra, 1959, p. 128.
4. Д. С. Быстров, В. Н. Филимонов, Доклады Академии Наук СССР, **131**, 338 (1960).
5. D. Cassimatis, B. P. Susz, Helv. Chim. Acta, **43**, 852 (1960).
6. B. P. Susz, A. Lachavanne, Helv. Chim. Acta, **41**, 634 (1958).
7. B. Mori, J. Göhring, D. Cassimatis, B. P. Susz, Helv. Chim. Acta, **45**, 77 (1962).
8. D. Cassimatis, B. P. Susz, Helv. Chim. Acta, **44**, 943 (1961).
9. B. P. Susz, D. Cassimatis, Helv. Chim. Acta, **44**, 395 (1961).
10. Ch. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J. M. Lebas, M. L. Josien, J. Chim. phys., **58**, 559 (1961).
11. P. Chalandon, B. P. Susz, Helv. Chim. Acta, **41**, 697 (1958).
12. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., **1961**, 817.
13. P. Tarte, P. A. Laurent, Bull. Soc. chim. France, **3**, 403 (1957).
14. R. F. Rolsten, H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc., **79**, 1819 (1957).
15. P. J. Hendra, D. B. Powell, J. Chem. Soc., **1960**, 5105.
16. O. Hassel, J. Hvoslef, Acta Chem. Scand., **8**, 1953 (1954).
17. P. Gagnaux, B. P. Susz, Helv. Chim. Acta, **43**, 947 (1960).

Herrn Professor
ILIE G. MURGULESCU
auch im Namen der „Zeitschrift für physikalische Chemie" (Leipzig) zum 60. Geburtstag gewidmet

NEUES ZUM PROBLEM DER ABBAUVORGÄNGE VON POLYPHOSPHATEN

VON

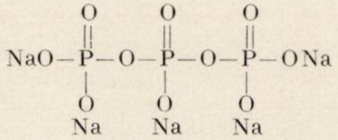
ERICH THILO
(Berlin—Adlershof)

Die lineare Tetraederkettenstruktur der Anionen der Oligophosphate sowie derjenigen der hochmolekularen Polyphosphate wurde chemisch und auch durch röntgenographische Strukturbestimmung erwiesen. Beim Abbau der hochmolekularen Polyphosphate laufen zwei voneinander unabhängige Mechanismen ab. Der eine besteht in der hydrolytischen Abspaltung von Monophosphationen vom Kettenende her. Der andere besteht in einer Umlagerung innerhalb der schraubig aufgewundenen Kettenanionen, denn er verläuft nach einer Reaktion erster Ordnung.

In der großen Gruppe der kondensierten Phosphate, das sind Verbindungen, in denen eine mehr oder weniger große Zahl von PO_4-Tetraedern über Sauerstoff miteinander verbunden ist, sind die sogenannten Polyphosphate nicht nur sehr zahlreich, sondern — speziell ihres Kalkbindungsvermögens wegen — auch die bisher allein technisch wichtigen. Tausende von Tonnen davon werden heute in aller Welt hergestellt und verbraucht.

In diesen Polyphosphaten sind die PO_4-Tetraeder über zwei ihrer Sauerstoffatome miteinander zu linearen Ketten verknüpft. Zwei Klassen davon sind zu unterscheiden [1].

Ein mal sind das die *Oligophosphate* mit bis zu ~ 10 P-Atomen im Anion. Ein typischer Vertreter dieser Reihe ist das technisch wichtige Natriumtriphosphat, das auch Tripolyphosphat genannt wird [2].



$$Na_5P_3O_{10} = \begin{array}{ccccccccc} & & O & & O & & O & & \\ & & \| & & \| & & \| & & \\ NaO & - & P & -O- & P & -O- & P & - & ONa \\ & & | & & | & & | & & \\ & & O & & O & & O & & \\ & & Na & & Na & & Na & & \end{array}$$

Alle Oligophosphate, besonders die mit drei oder mehr P-Atomen im Anion, sind in ihren chemischen Eigenschaften einander so ähnlich, daß man sie mit den üblichen chemischen Methoden nicht voneinander trennen kann.

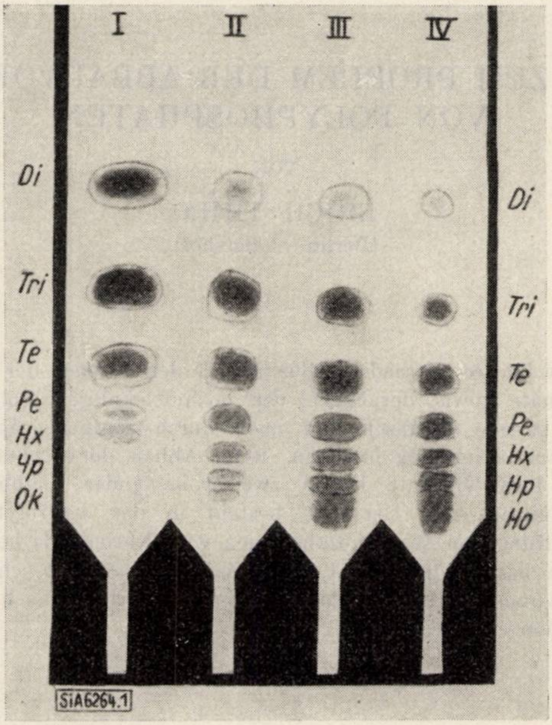


Bild 1. — Chromatogramme von Oligophosphatgläsern der mittleren Zusammensetzung des Triphosphates $Na_5P_3O_{10}$ (I), des Tetraphosphates $Na_6P_4O_{13}$ (II), des Pentaphosphates $Na_7P_5O_{16}$ (III) und des Hexaphosphates $Na_8P_6O_{19}$ (IV).

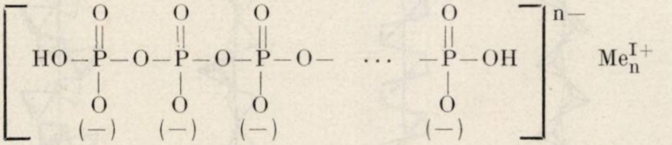
Nur chromatographisch gelingt ihre Trennung und auf verschiedene Weise dann auch ihre quantitative Bestimmung [3]. Nur in bestimmten Fällen kann man sie einheitlich darstellen; im allgemeinen liegen sie in Form von Gläsern und darin als Gemische von Polymerhomologen vor. Bild 1 zeigt die Chromatogramme von Gläsern, deren Zusammensetzung dem Tri-($Na_5P_3O_{10}$), Tetra- ($Na_6P_4O_{13}$), Penta- ($Na_7P_5O_{16}$) und Hexaphosphat

($Na_8P_6O_{19}$) entspricht. Die einzelnen Komponenten kann man an Hand der Flecken leicht nachweisen.

Zur zweiten Klasse der Polyphosphate, die man z.B. durch thermische Behandlung von gewissen zweifach sauren Monophosphaten — etwa NaH_2PO_4 — erhält, gehören die *hochmolekularen Polyphosphate* mit Kettenlängen $n \gg 10$. Sie haben die Zusammensetzung

$$\underline{Me^{I}_{n}H_2P_nO_{3n+1}}$$

und enthalten Anionen, die aus vielen (bis zu 10^6) PO_4-Tetraedern bestehen und an ihren Enden schwach saure OH-Gruppen tragen, also Anionen der Form



$$\left[\begin{array}{c} \\ HO- \\ \\ \end{array}\begin{array}{c} O \\ \| \\ P \\ | \\ O \\ (-) \end{array}\begin{array}{c} \\ -O- \\ \\ \end{array}\begin{array}{c} O \\ \| \\ P \\ | \\ O \\ (-) \end{array}\begin{array}{c} \\ -O- \\ \\ \end{array}\begin{array}{c} O \\ \| \\ P \\ | \\ O \\ (-) \end{array}\begin{array}{c} \\ -O- \quad \cdots \quad - \\ \\ \end{array}\begin{array}{c} O \\ \| \\ P \\ | \\ O \\ (-) \end{array}\begin{array}{c} \\ -OH \\ \\ \end{array}\right]^{n-} Me^{I+}_{n}$$

Daß auch sie — ebenso wie die Anionen der Oligophosphate — tatsächlich lineare Tetraederketten sind, wurde zuerst chemisch, dann aber auch durch röntgenographische Strukturbestimmung eindeutig erwiesen. Bild 2 zeigt die Anionen der beiden Modifikationen des Natriumtriphosphates nach den Untersuchungen von Corbridge [4]

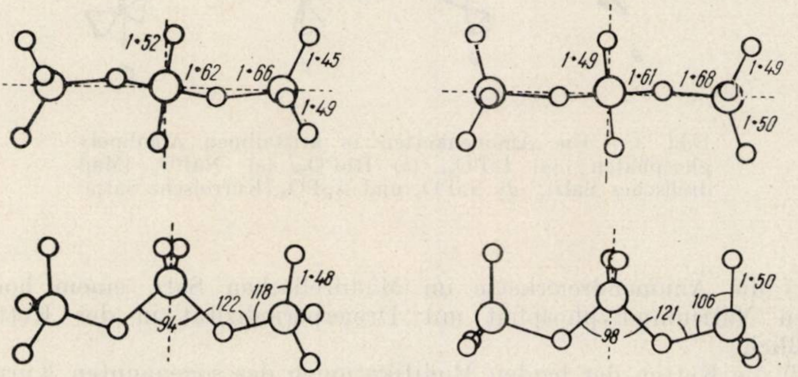


Bild 2. — Die Anionenstruktur in den kristallinen Modifikationen des Natriumtriphosphates; links Hochtemperaturform, rechts Tieftemperaturform (nach Corbridge).

und Bild 3 die Form der Anionen in verschiedenen kristallinen hochmolekularen Polyphosphaten, und zwar

(*a*) die Anionenkette im Lithiumpolyarsenat, das isomorph mit der Tieftemperaturform des Li-Polyphosphates ist (sie hat denselben Bau wie die altbekannte Anionenkette im Enstatit $MgSiO_3$), (*b*) die Anionenkette im Rubidiumpolyphosphat (nach der Strukturuntersuchung von Corbridge [5]), die der des Lithiumpolyphosphates ähnlich ist, nur daß die Tetraeder gegenüber denen in der Kette des $(LiPO_3)_x$ gegeneinander etwas verdreht sind, aber beide haben das gleiche Bauprinzip (sie sind nach der Nomenklatur von Liebau [6] Zweierketten, denn die Ketten setzen sich aus geometrisch gleichen Zweiereinheiten zusammen),

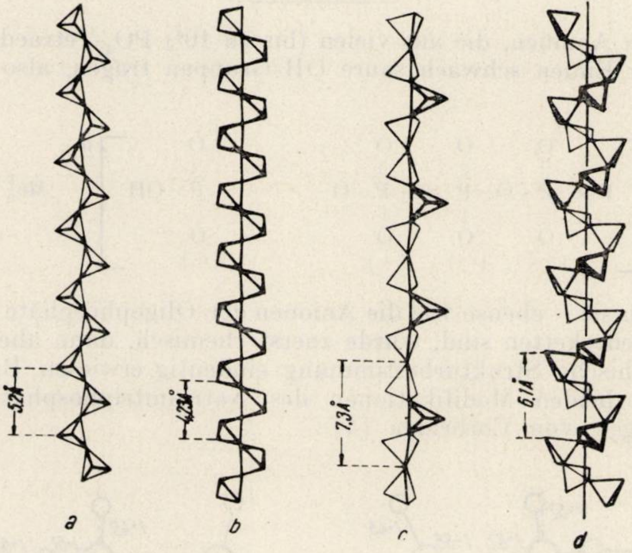


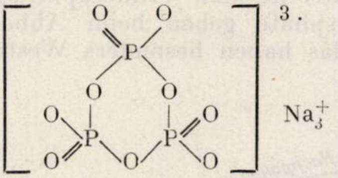
Bild 3. — Die Anionenketten in kristallinen Alkalipolyphosphaten; (*a*) $LiPO_3$, (*b*) $RbPO_3$, (*c*) $NaPO_3$ (Maddrellsches Salz), (*d*) $NaPO_3$ und $AgPO_3$ (Kurrolsche Salze).

(*c*) die Anionendreierkette im Maddrellschen Salz, einem hochmolekularen Natriumpolyphosphat mit Dreierperiodizität in der Kette, und schließlich

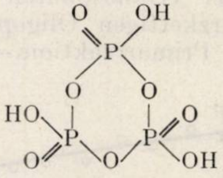
(*d*) die Ketten der beiden Modifikationen des sogenannten Kurrolschen Natriumsalzes und des Silberpolyphosphates, in denen nach Jost [7] die Tetraeder in Form einer Schraube angeordnet sind.

Jedenfalls folgt aus diesen Strukturbildern, daß die chemische Strukturermittlung zum richtigen Resultat geführt hatte. Die Anionen der Polyphosphate sind lineare Ketten, die sich aus über Sauerstoff miteinander verknüpften PO_4-Tetraedern aufbauen.

Gegen diese Ergebnisse schien zunächst eine im Jahre 1947 von R. N. Bell [8] gemachte Beobachtung zu sprechen. Er fand, daß sich beim Abbau von hochmolekularen Polyphosphaten in wäßriger Lösung eine Substanz bildet, die durch Silbernitrat oder Salze mehrwertiger Kationen nicht fällbar ist. Er hielt sie für Trimetaphosphat, ein Phosphat, dessen Anion aus drei zu einem Ring miteinander verbundenen PO_4-Tetraedern besteht [9].



(1)



(2)

1953 wurden Bells Versuche in Berlin nachgearbeitet [10], das nicht fällbare Phosphat isoliert und eindeutig festgestellt, daß es Trimetaphosphat ist. Außerdem zeigte sich, daß alle hochmolekularen Polyphosphate, die amorphen ebenso wie die kristallinen, beim Abbau in wäßriger Lösung bis zu etwa 60% des Gesamtphosphors in Trimetaphosphat übergehen können.

Naiv betrachtet, scheint dieser Befund im Widerspruch zur Struktur der Anionenketten in diesen Verbindungen zu stehen; denn ohne weiteres muß es merkwürdig erscheinen, daß beim Abbau von linearen Ketten bis zu 60% des Phosphors in ringförmige Anionen übergehen sollen.

Es hat dann auch nicht an Versuchen gefehlt, für die Polyphosphate Formeln aufzustellen, in denen Trimetaringe als Primärbausteine in den Ketten auftreten [11]. Aber alle diese Formeln sind sehr unwahrscheinlich, denn alle enthalten Phosphor-Sauerstoff-Gruppierungen mit fünf O-Atomen am Phosphor, was gegen alle Erfahrungen spricht und endgültig auch durch die röntgenographischen Strukturbestimmungen widerlegt ist.

Aber offen blieb die Frage, wie man sich die Bildung der Trimetaringe aus den PO_4-Tetraederketten vorstellen kann.

W. Wieker hat dann quantitativ chromatographisch zunächst die Kinetik des Abbaus von hochmolekularem Kalium-Natrium-Polyphosphat studiert und dabei gefunden, daß der Abbau praktisch nach einem Gesetz erster Ordnung verläuft und daß in jedem Moment des Abbaus Monophosphat, Trimetaphosphat, neue schwach saure OH-Gruppen im Molverhältnis 1:1:1 und übrigens auch kleine Mengen von Tetrametaphosphat gebildet werden [12] (s. Bild 4).

Aus diesen Befunden war zunächst zu schließen, daß die Bildung dieser Substanzen in gekoppelter Reaktion erfolgt. Und aus der Tatsache, daß bei hochmolekularen Polyphosphaten die Reaktion um so schneller abläuft, je kleiner der Kondensationsgrad ist, d.h., je kürzer die Ketten des Polyphosphates sind oder je höher die Konzentration der Lösung an Endgruppen ist, wurde geschlossen, daß der Abbau nur vom Ende der Ketten her erfolgt. Es wurde auch versucht, einen Mechanismus anzugeben, nach dem dieser Abbau vielleicht verlaufen könnte. Auf den soll hier aber nicht eingegangen werden, denn er hat sich als unrichtig erwiesen. Schon die damaligen Versuche zeigten aber, daß zur Bildung von Trimetaphosphat eine Mindestkettenlänge des Polyphosphates notwendig ist. Erst von einem Kondensationsgrad von fünf P-Atomen in der Kette ab tritt Trimetaphosphat als Spaltprodukt auf. Aus Tetra- oder Triphosphaten entsteht kein Trimetaphosphat.

Solche kurzkettigen Oligophosphate geben beim Abbau in wäßriger Lösung in der Primärreaktion – das haben besonders Westman und seine Mitarbeiter gezeigt [13] – Monophosphat und eine um ein P-Atom kürzere Polyphosphatkette, die dann sekundär ebenso weiter abgebaut wird. Das heißt, die Abspaltung des Monophosphates muß vom Ende der Ketten her erfolgen, z.B. nach dem Schema:

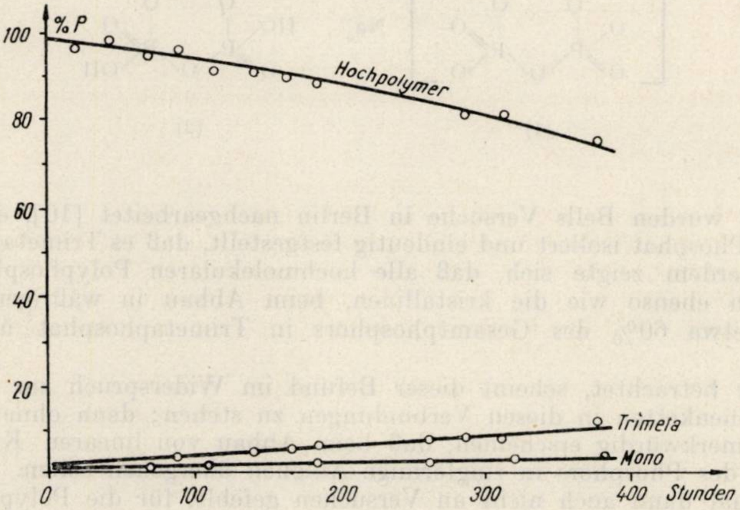
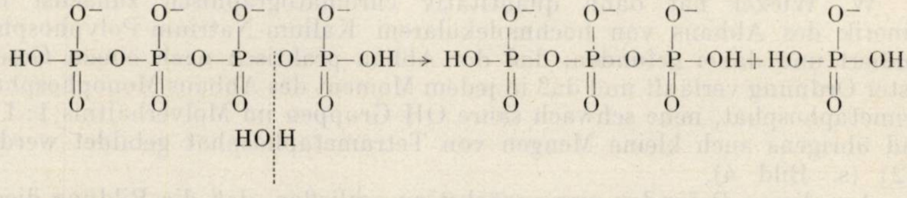


Bild 4. – Hydrolyseprodukte in % des Gesamt-P bei pH 8.



$$HO-\underset{\|}{\overset{|}{\underset{O}{\overset{O^-}{P}}}}-O-\underset{O}{\overset{O^-}{P}}-O-\underset{O}{\overset{O^-}{P}}-\vdots O-\underset{O}{\overset{O^-}{P}}-OH \rightarrow HO-\underset{O}{\overset{O^-}{P}}-O-\underset{O}{\overset{O^-}{P}}-O-\underset{O}{\overset{O^-}{P}}-OH+HO-\underset{O}{\overset{O^-}{P}}-OH$$

$$HO\,\vdots\,H$$

W. Wieker hat dann zunächst versucht, reine Oligophosphate mit Kettenlängen bis zu n = 8 herzustellen, um die Abhängigkeit der Trimetaphosphatbildung von der Kettenläge zu ermitteln. Dies gelang mit Hilfe der von Rinman entwickelten Chromatographie an Anionenaustauschersäulen. Bei den dann anschließend durchgeführten Abbauversuchen ergab sich [14], daß auch bei diesen in bezug auf ihre Kettenlänge einheitlichen Oligophosphaten die primäre Hauptreaktion in der Bildung von Monophosphat und einer um eine PO_3-Gruppe verkürzten Kette besteht. Also auch bei diesen Polyphosphaten verläuft die hydrolytische Abspaltung von Monophosphat vom Ende der Ketten her. Daneben aber tritt Trimetaphosphat auf, und zwar um so mehr, je länger die Anionenkette des eingesetzten Phosphates ist.

n	1–4	5	6	7	8	$\bar{n} \gtrsim 100$
% Trim	0	5–8	15–17	25	~38	~60

Daraus folgte, daß die Trimeta- mit der Monophosphatbildung nicht direkt gekoppelt sein kann, sondern daß beide Abbaureaktionen unabhängig voneinander verlaufen.

Den direkten Beweis für die Unabhängigkeit beider Reaktionen ergaben dann Versuche mit in organischen Lösungsmitteln löslichen hochmolekularen Polyphosphaten. Viovy [15] hatte gefunden, daß Polyphosphate von langkettigen Aminen in Benzol löslich sind. Löst man sie in wasserfreiem Benzol und erwärmt man die Lösung auf 60°C, dann geht im Verlauf von drei Tagen das Polyphosphat zu über 90% in Trimetaphosphat über.

Da sich außerdem bei den Versuchen in wäßriger Lösung die Zahl der neu entstehenden sauren Endgruppen als gleich der Zahl der gebildeten Mole an Monophosphat ergab, ist die Monophosphatbildung als hydrolytischer Vorgang erwiesen. Die Trimetaphosphatbildung muß aber auf andere Weise vor sich gehen, worauf ja auch die Reaktion in trockenem Benzol hinweist.

Zu denselben Schlüssen führten auch andere Versuche. Beginnend mit dem Jahr 1940, haben Bamann und seine Mitarbeiter in einer Reihe von Arbeiten gezeigt [16], daß die hydrolytische Spaltung von (P-O-P)- und (P-O-C)-Bindungen durch basische Hydroxyde, besonders die der Seltenen Erden, katalysiert wird. Eine systematische Untersuchung dieses Sachverhaltes — zunächst am Beispiel des Grahamschen Salzes mit einer mittleren Kettenlänge von $\bar{n} \sim 50$ — zeigte [17], daß der Abbau dieses Salzes in wäßriger Lösung praktisch durch alle Kationen katalysiert wird. Er verläuft aber nach wie vor angenähert nach einem Gesetz erster Ordnung. Daher ist es möglich, die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Kationen durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten oder die Halbwertszeit der durch den Salzzusatz katalysierten Reaktion zu der in salzfreier Lösung anzugeben (Tabelle 1).

Tabelle 1

Beschleunigung des Polyphosphatabbaus in wäßriger Lösung bei pH = 8 und 60°C durch Zusatz von 0,16 mMol verschiedener Kationen zur 0.1 grundmolaren Natriumphosphatlösung

Kation	–	$\mathrm{K}^{\bullet}$	$\mathrm{Na}^{\bullet}$	$\mathrm{Li}^{\bullet}$	$\mathrm{H}^{\bullet}$	$\mathrm{Ba}^{\bullet\bullet}$	$\mathrm{Sr}^{\bullet\bullet}$	$\mathrm{Ca}^{\bullet\bullet}$	$\mathrm{Mg}^{\bullet\bullet}$	$\mathrm{Al}^{\bullet\bullet\bullet}$
$\frac{k_{\mathrm{Kation}}}{k_{\mathrm{salzfrei}}}$	1	1	~1	1,08	?	1,56	1,69	2,78	3,52	7,50
Halbwertszeit in Tagen	9,1	>···	···>	8,4	–	5,8	5,3	3,9	2,6	1,42

Man erkennt, daß die katalytische Wirkung der Kationen um so größer ist, je größer ihre Ladung und je kleiner ihr Radius, d.h., je größer ihr elektrisches Potential ist. Das $\mathrm{H}^{\bullet}$-Ion nimmt keine Sonderstellung ein. Obwohl noch kein genauer Wert angegeben werden kann, läßt sich doch sagen, daß es sich in der Wirksamkeitsreihe zwischen das Li und das Ba einordnet.

Als sehr viel wirksamer als die oben genannten edelgasähnlichen Kationen erweisen sich die Ionen der Übergangselemente mit *d*-Elektronen. Aber genaue Daten können auch dazu bisher noch nicht angegeben werden.

Praktisch ganz unwirksam sind die mit den Zusatzsalzen eingebrachten Anionen.

Aber noch eine andere wichtige Tatsache fand sich [18]. Die katalytische Wirkung der Kationen auf die Abspaltung von Monophosphat und die Trimetaphosphatbildung ist nicht gleich. Die Trimetaphosphatbildung wird unter sonst gleichen Bedingungen viel stärker beschleunigt als die Monophosphatbildung. Das ist aus Bild 5 zu erkennen.

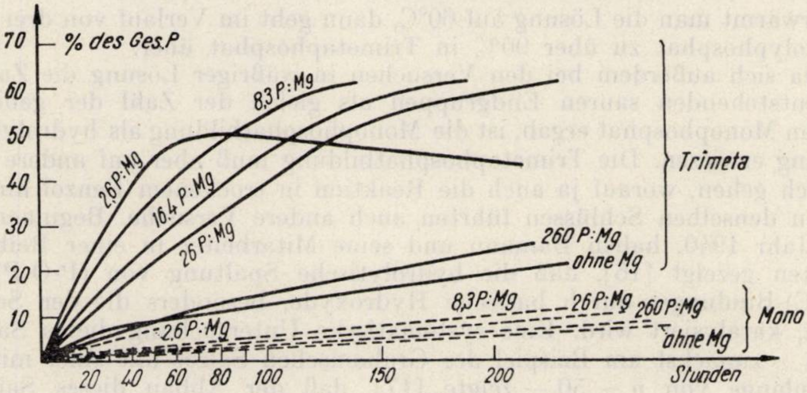


Bild 5. — Abhängigkeit der Abbauprodukte von Polyphosphaten in wäßriger Lösung von der Zeit und dem (Phosphor: Magnesium)-Verhältnis in der Lösung.

Man sieht außerdem, daß sie um so stärker beschleunigt wird, je höher die Konzentration an katalysierendem Kation (hier $Mg^{\cdot\cdot}$) wird. Das zeigt wiederum, daß beide Reaktionen unabhängig voneinander ablaufen.

Einen weiteren Befund zeigt Bild 6.

Hier sind gegen die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration (Kurve *a*) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des gesamten Polyphosphatabbaus eingezeichnet. Man sieht, daß die katalytische Wirkung mit zunehmender $Mg^{\cdot\cdot}$-Konzentration ansteigt, und das bis zu einem Grenzwert, der erreicht wird, wenn etwa 1 $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion auf 2 Atome Phosphor vorliegt, d.h., wenn das Polyphosphat mit $Mg^{\cdot\cdot}$ gesättigt ist.

Nun treten folgende Fragen auf. Worauf beruht die Wirkung der Kationen? Und nach welchem Mechanismus bildet sich das Trimetaphosphat?

Die katalytische Wirkung der Kationen ist eng mit dem Kationenbindungsvermögen der Polyphosphate verknüpft. Diese Eigenschaft, auf der im wesentlichen die wirtschaftliche Bedeutung dieser Verbindungen beruht, äußert sich folgendermaßen. Versetzt man die Lösung eines Salzes mit mehrwertigem Kation, z.B. Calciumchlorid, mit der Lösung eines Polyphosphates, dann bildet sich zunächst ein Niederschlag, der sich aber im Überschuß des Fällungsmittels leicht wieder auflöst. Die mehrwertigen Kationen — aber auch z.B. $Ag^{\cdot}$ oder $Hg^{\cdot}$ — sind in diesen Lösungen nun an das Phosphat gebunden, und zwar so fest, daß sie sich durch die üblichen Fällungsmittel nicht mehr oder nicht mehr vollständig ausfällen lassen.

Ein näheres Studium dieser Eigenschaften führte zu der Hypothese, daß sich die Polyphosphate wie Ionenaustauscher verhalten. Schließlich ließ sich das auf Grund folgender Beobachtung nachweisen. Versetzt man eine Lösung von freien Polyphosphorsäuren, die man leicht mit Hilfe von Kationenaustauschern herstellen kann, mit irgendeinem Metallsalz, so steigt die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung mit zunehmender Menge an zugesetztem Salz an. Bei quantitativer Untersuchung dieses Phänomens ergab sich [19], daß es genau den Gleichungen von Rothmund für feste Ionenaustauscher folgt,

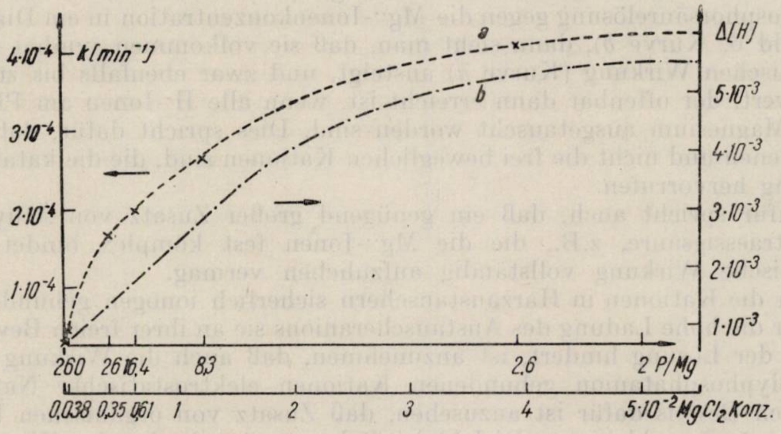


Bild 6. — Kurve *a*: Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeitskonstante von der Magnesiumkonzentration (pH = 8; 80°C; 0,1 grundmolare an Phosphor).
Kurve *b*: Abhängigkeit der Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentration einer Polyphosphorsäurelösung von der Magnesiumkonzentration.

$$k = \left(\frac{[H^{\cdot}]}{[Me^{\cdot}]}\right)_P^{\sigma} \cdot \left(\frac{[Me^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}\right)_L$$

	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Li^{\cdot}$	$Me^{\cdot\cdot}$
1/k	0.072	0.17	0.2	0.4
RGK 1. Ordn. $k \cdot 10^{-5}$	5.87 min^{-1}	8.3 min^{-1}	14.3 min^{-1}	$<$ 41.0 min^{-1}

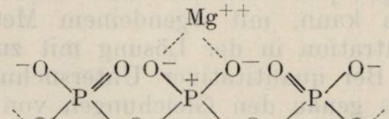
wonach sich ein Austauschgleichgewicht zwischen den am Austauscher gebundenen und den in der Lösung frei beweglichen Kationen einstellt.

Der reziproke Wert von k, also 1/k, ist dann ein Maß für die Bindungsfestigkeit der verschiedenen Ionen. Man erkennt, daß die Bindungsfestigkeit der verschiedenen Kationen in der gleichen Weise steigt wie ihre katalytische Wirkung. Die Ungenauigkeit der benutzten Methode ließ es damals nicht zu, auch die Werte für mehrwertige Ionen so genau zu messen, daß man sie unterscheiden konnte. Jedenfalls werden sie viel fester gebunden als die einwertigen Alkaliionen. Trägt man aber die Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration einer Polyphosphorsäurelösung gegen die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in ein Diagramm ein (Bild 6, Kurve *b*), dann sieht man, daß sie volkommen symbat mit der katalytischen Wirkung (Kurve *a*) ansteigt, und zwar ebenfalls bis zu einem Grenzwert, der offenbar dann erreicht ist, wenn alle $H^{\cdot}$-Ionen am Phosphat gegen Magnesium ausgetauscht worden sind. Dies spricht dafür, daß es die gebundenen und nicht die frei beweglichen Kationen sind, die die katalytische Wirkung hervorrufen.

Dafür spricht auch, daß ein genügend großer Zusatz von Äthylendiaminotetraessigsäure, z.B., die die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen fest komplex bindet, deren katalytische Wirkung vollständig aufzuheben vermag.

Da die Kationen in Harzaustauschern sicherlich ionogen gebunden sind und nur die hohe Ladung des Austauscheranions sie an ihrer freien Beweglichkeit in der Lösung hindert, ist anzunehmen, daß auch die Wirkung der an das Polyphosphatanion gebundenen Kationen elektrostatischer Natur ist. Als einen Beweis dafür ist anzusehen, daß Zusatz von organischen Flüssigkeiten mit einer kleineren Dielektrizitätskonstante als der des Wassers die Wirkung der Kationen verstärkt, und das um so mehr, je mehr von den organischen Flüssigkeiten — wie Alkoholen oder Dioxan — der Lösung zugesetzt wird, d.h., je stärker die Dissoziation der Kationen zurückgedrängt wird.

Hiernach scheint die Wirkung der Kationen darauf zu beruhen, daß die Kationen Doppelbindungen der PO_4-Gruppen aufrichten und dadurch

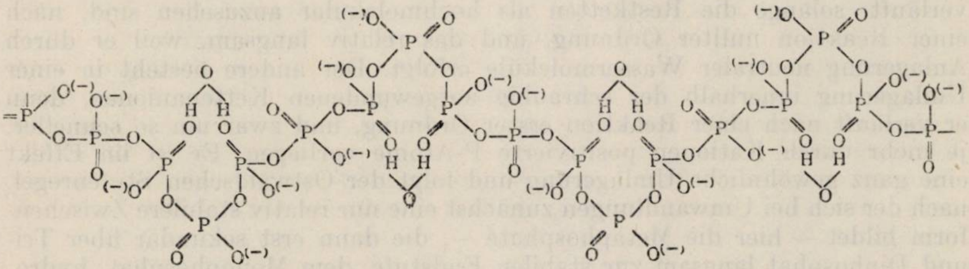


zentrale P-Atome so stark positivieren, daß sie nun in der Lage sind, negative Gruppen anzulagern. Diese Erscheinung der katalytischen Wirkung auf die Spaltung von (P-O-P)-Bindungen steht nicht vereinzelt da, sondern scheint von allgemeiner Bedeutung bei der Aktivierung von (X-O-Y)-Bindungen in Säureanhydriden zu sein. Sie ist in letzter Zeit mehrfach bei organischen und gemischt organisch-anorganischen Säureanhydriden beobachtet worden [20]. Außerdem wurden vor kurzem genau die gleichen Effekte auch bei der Hydrolyse der Alkalipyrosulfate festgestellt [21], also von (S-O-S)-Bindungen.

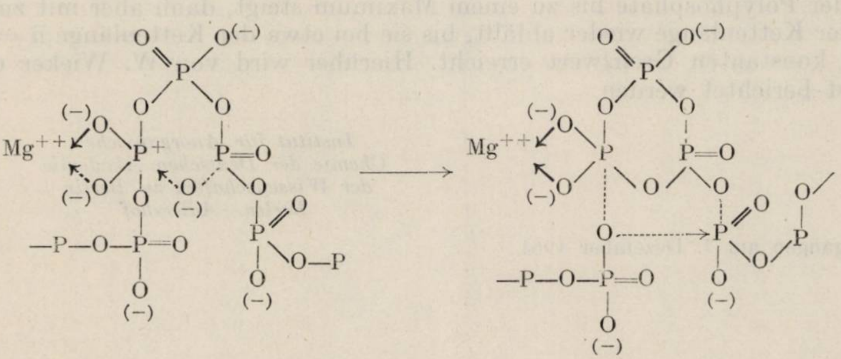
Dies führt zu Vorstellungen über den Bildungsmechanismus des Trimetaphosphates aus Polyphosphaten.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß zur Bildung von Trimetaphosphat aus Polyphosphaten eine Mindestkettenlänge von fünf PO_4-Tetraedern in der Kette Voraussetzung ist. Das spricht dafür, daß das Metaphosphat nicht durch Zusammenwirken mehrerer Ketten oder mehrerer Bruchstücke aus ihnen entsteht. Auch das Wasser des Lösungsmittels ist an seiner Bildung nicht aktiv beteiligt. Denn nimmt man den Abbau in Wasser mit schwerem Sauerstoff vor, dann enthält das gebildete Trimetaphosphat kein ^{18}O. Das heißt also, die Sauerstoffatome des Metaphosphates stammen alle aus der ursprünglichen Phosphatkette, aus der es entsteht, und nicht aus dem Lösungsmittel. Das Metaphosphat muß sich demnach auf dem Weg einer innermolekularen Reaktion der Polyphosphatkette bilden.

Nun weiß man aus Viskositätsmessungen von Polyphosphatlösungen, daß die Polyphosphatanionen im großen und ganzen aus nur wenig verknäuelten, im Durchschnitt stäbchenförmigen Gebilden bestehen [22]. Man geht wohl nicht fehl mit der Annahme, daß die Polyphosphatanionen in den Lösungen — ähnlich wie die Anionen der Kurrolschen Salze — schraubenförmig aufgewunden vorliegen, so daß jeweils die dritten oder vierten PO_4-Tetraeder der Kette in nächste Nachbarschaft zueinander zu liegen kommen.



Wird dann eines der P-Atome durch die Kationenwirkung positiviert, dann vermag es, mit einem negativen O-Atom des dritten oder auch vierten PO_4-Tetraeders zu reagieren; denn es bildet sich ja auch Tetrametaphosphat, jedoch nur in wesentlich kleineren Mengen.



Bei diesen Reaktionen entstehen primär ein fünfzähliges P-Atom, das instabil ist, und ein tertiäres P-Atom, das erfahrungsgemäß ebenfalls sehr reaktionsfähig ist. Diese beiden werden dann unter Abspaltung eines Metaphosphatringes über Sauerstoff zusammentreten und eine um drei PO_4-Tetraeder kürzere Kette liefern. Im Formelschema ist das angedeutet, allerdings nur sehr schematisch, denn in Wahrheit spielt sich das Geschehen innerhalb der Schraubenanionen ja in räumlichen Gebilden ab.

Mit dieser Vorstellung ist auch zu verstehen, daß zur Bildung von Metaphosphat eine Mindestkettenlänge notwendig ist. Denn erst, wenn die Ketten lang genug sind, wird sich die elektrostatisch stabilste Struktur, das ist die Schraubenstruktur, einstellen können, und diese muß um so stabiler sein, je länger die Ketten sind; denn bei der freien Drehbarkeit der PO_4-Tetraeder um die (P-O-P)-Bindungen werden die Kettenenden sich am wenigsten der Schraubung einordnen und daher für die Meta-Ringbildung — mindestens zum Teil — ausfallen.

Somit laufen beim Abbau der hochmolekularen Polyphosphate zwei voneinander unabhängige Mechanismen ab. Der eine besteht in der hydrolytischen Abspaltung von Monophosphationen vom Kettenende her. Er verläuft, solange die Restketten als hochmolekular anzusehen sind, nach einer Reaktion nullter Ordnung, und das relativ langsam, weil er durch Anlagerung neutraler Wassermoleküle erfolgt. Der andere besteht in einer Umlagerung innerhalb der schraubig aufgewundenen Kettenanionen, denn er verläuft nach einer Reaktion erster Ordnung, und zwar um so schneller, je mehr durch Kationen positivierte P-Atome vorliegen. Er ist im Effekt eine ganz gewöhnliche Umlagerung und folgt der Ostwaldschen Stufenregel, nach der sich bei Umwandlungen zunächst eine nur relativ stabilere Zwischenform bildet — hier die Metaphosphate —, die dann erst sekundär über Tri- und Diphosphat langsam zur stabilen Endstufe, dem Monophosphat, hydrolytisch weiter abgebaut wird.

Von Van Wazer [23] wird diskutiert, ob nicht auch in stark saurer Lösung eine Hydrolyse im Ketteninnern einsetzen kann. Diese Frage läßt sich bisher nicht eindeutig beantworten. Alles, was bisher bekannt ist, läßt sich auch ohne diese Annahme erklären.

Auf eine weitere, sehr interessante Beobachtung konnte hier noch nicht eingegangen werden, nämlich auf die Tatsache, daß die Abbaugeschwindigkeit der Polyphosphate bis zu einem Maximum steigt, dann aber mit zunehmender Kettenlänge wieder abfällt, bis sie bei etwa der Kettenlänge $\bar{n} = 100$ einen konstanten Grenzwert erreicht. Hierüber wird von W. Wieker demnächst berichtet werden.

Institut für Anorganische
Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin
Berlin—Adlershof

Eingegangen am 7. Dezember 1961

LITERATUR

1. E. Thilo, A. Sonntag, Z. anorg. allg. Chem., **291**, 186—204 (1957).
2. E. Thilo, *Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln.* Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1958, S. 5—28.
3. H. Grunze, E. Thilo, *Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate.* 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin, 1955.
4. D. R. Davies, D. E. C. Corbridge, Acta crystallogr., **11**, 315—319 (1958); D.E.C. Corbridge, Acta crystallogr., **13**, 263—269 (1960).
5. D. E. C. Corbridge, Acta crystallogr., **8**, 520 (1955).
6. F. Liebau, Z. physik. Chem., **206**, 73—92 (1956).
7. K. H. Jost, Z. anorg. allg. Chem., **296**, 154—156 (1958); Acta crystallogr., **14**, 779—784, 844—847 (1961).
8. R. N. Bell, Ind. Eng. Chem., **39**, 136—140 (1947).
9. E. Thilo, R. Rätz, Z. anorg. allg. Chem., **258**, 33—57 (1949).
10. E. Thilo, G. Schulz, E. M. Wichmann, Z. anorg. allg. Chem., **272**, 182—200 (1953).
11. W. Teichert, K. Rinman, Acta chem. scand., **2**, 225—251 (1948); W. Teichert, Acta chem. scand., **2**, 414—425 (1948); B. Topley, Quart. Rev. (Chem. Soc., London), **3**, 345—368 (1949).
12. E. Thilo, W. Wieker, Z. anorg. allg. Chem., **291**, 164—185 (1957).
13. J. P. Growther, A. E. R. Westman, Canad. J. Chem., **32**, 42—48 (1954); **34**, 969—981 (1956).
14. W. Wieker, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., **64**, 1047—1050 (1960).
15. R. Viovy, C. R. Acad. Sci. Paris, **253**, 454—456 (1961).
16. E. Bamann, E. Nowotny, Chem. Ber., **81**, 463—466 (1948).
17. W. Wieker, E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem., **306**, 40—62 (1960).
18. — Z. anorg. allg. Chem., **313**, 296—308 (1961).
19. W. Wieker, A. Grossmann, E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem., **307**, 42—51 (1960).
20. S. M. Lambert, J. I. Watters, J. Amer. chem. Soc., **79**, 4262—4265 (1957); R. M. Smith, R. A. Alberty, J. physic. Chem., **60**, 180—184 (1956); J. Amer. chem. Soc., **78**, 2376—2380 (1956); J. I. Watters, S. M. Lambert, E. D. Loughran, J. Amer. chem. Soc., **79**, 3651—3654 (1957).
21. F. v. Lampe, Diplomarbeit, Berlin, 1961.
22. K. Heckmann, K. G. Götz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., **62**, 281—288 (1958).
23. J. F. McCullough, J. R. Van Wazer, E. J. Griffith, J. Amer. chem. Soc., **78**, 4528—4533 (1956).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS DER ANIONEN AUF DIE KORROSION DURCH MESSUNG DER SAUERSTOFFAUFNAHME

VON

K. C. TRIPATHI und K. SCHWABE

(Dresden)

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen und Cr-Ni-Stahl wird manometrisch durch die Sauerstoffaufnahme verfolgt. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme vom Anion der Säure bei gleicher Konzentration, die mit früheren Untersuchungen und der Adsorbierbarkeit der Anionen übereinstimmt. Das abweichende Verhalten von Cr-Ni-Stahl in Schwefelsäure wird diskutiert. Der Dampfphaseninhibitor Dicyclohexylammoniumnitrit fördert im allgemeinen die Sauerstoffaufnahme durch Eisen und Stahl, nur bei Stahl in Schwefelsäure wird eine Hemmung festgestellt, die Sparbeize Dibenzylsulfoxyd hemmt die Sauerstoffaufnahme in jedem Fall.

1. EISEN

In einer Anzahl von Arbeiten wurde die Rolle der Anionen bei der Korrosion der Metalle durch Untersuchung der anodischen und chemischen Auflösung der Metalle und ihrer Oxyde in den verschiedenen Säuren studiert [1]—[6]. Auch ihr Einfluß auf die Abscheidung der Metalle wurde in die Untersuchungen einbezogen [7]. Durch Verwendung von radioaktiv markierten Anionen wurde die Aufnahme durch die Metalloberfläche als Primärschritt der Korrosion gemessen und als Austauschadsorption gedeutet [8]—[11]. Von Frumkin und seiner Schule [12], [13] sowie von Grahame [14] sind wichtige Arbeiten über den Einfluß der Anionen auf die Doppelschicht durchgeführt worden. Der Anioneneinfluß auf das Korrosionsverhalten ist ferner von Evans und Mitarbeitern [15]—[17] sowie von Burwell und May [18], [19] bearbeitet worden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Korrosion des Eisens durch manometrische Verfolgung der Sauerstoffaufnahme bei Gegenwart verschiedener Anionen untersucht und ihr Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit ermittelt.

BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Die zur Messung verwendete Apparatur bestand im Prinzip aus einem Korrosionsgefäß (einer Glasschüttelente) und einem Manometer mit Silikonöl als Manometerflüssigkeit (Bild 1).

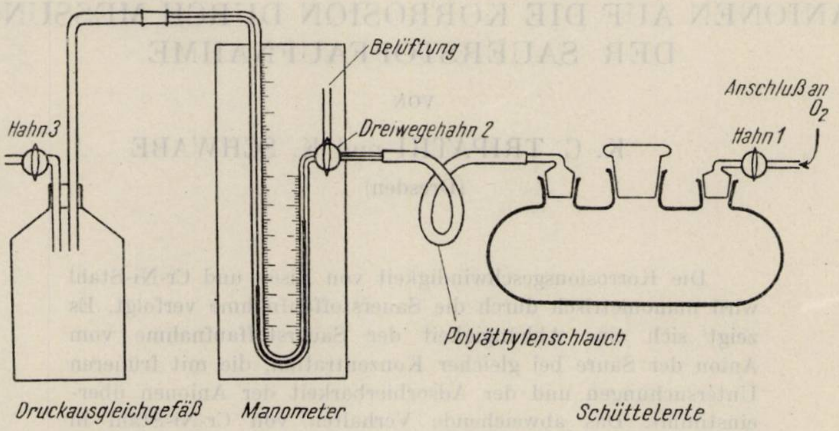


Bild 1

Die Schüttelente hatte drei Schliffansätze; ihr Volumen, das durch Auswägen mit Wasser ermittelt worden war, betrug 125 ml. Die Verbindung mit dem Manometer stellte ein dünner Polyäthylenschlauch her, dessen Volumen nicht veränderlich ist.

Um die Volumenänderung durch Verschieben der Manometerflüssigkeit vernachlässigen zu können, wurde eine sehr enge Manometerkapillare verwendet (maximale Volumenänderung 0,05 ml). Die Dichte des Silikonöls betrug 0,96 g cm^{-3}, es war mit Wasser nicht mischbar, nicht flüchtig und löste praktisch keinen Sauerstoff.

GANG DER MESSUNG

50 ml der betreffenden Lösung wurden in die Schüttelente gefüllt. Diese wurde über eine im Thermostaten befindliche Glasschlange an die Sauerstoffbombe angeschlossen. Das geschmirgelte und entfettete Metallblech (20 × 20 mm^2) wurde dann eingelegt und die Ente geschüttelt. Sauerstoff wurde im langsamen Strom unter Schütteln durch die Ente geleitet, damit die Lösung sich mit O_2 sättigen konnte. Nach einer Stunde wurde der Sauerstoffstrom abgedreht und die Verbindung zwischen Manometer und Ente hergestellt.

Sobald der Druck in den beiden Schenkeln des Manometers gleich war, wurde das Druckausgleichsgefäß von der Luft abgeschlossen und die Druckabnahme mit der Zeit am Manometer abgelesen.

AUSWERTUNG UND FEHLERBETRACHTUNG

Aus dem Gasvolumen der Schüttelente ($125-50=75$ ml) und der Dichte des Silikonöls ergibt sich für eine Druckdifferenz von 1 mm Öl ein Sauerstoffverbrauch von $9.02 \cdot 10^{-6}$ g bei 25°C. Zur Ermittlung der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit wurden die Druckänderungen nach 10 Minuten Versuchsdauer aus den Geraden der Diagramme abgelesen und die berechneten Sauerstoffverbrauchswerte auf eine Stunde bezogen. Die Meßgenauigkeit wird durch Temperatur- und Luftdruckschwankungen herabgesetzt.

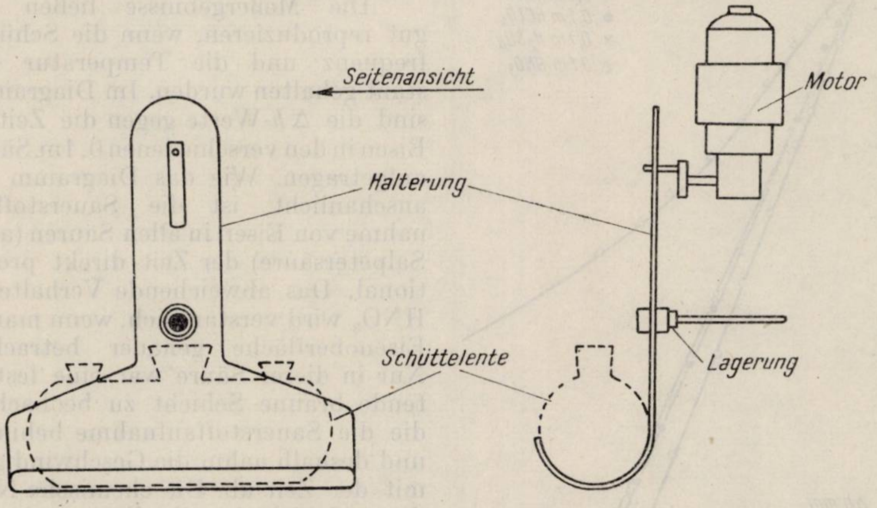


Bild 2

Bei einer Temperaturschwankung von 0,01°C und der Meßtemperatur von 25°C beträgt die Druckänderung

$$\Delta p = 0{,}025 \cdot \frac{13{,}6}{0{,}96} = 0{,}37 \text{ mm Siöl}$$

Da die Temperaturschwankungen des Thermostaten nicht größer waren als 0,01°C, spielte dieser Fehler keine Rolle. Wesentlich stärker wirken sich Luftdruckschwankungen aus. Deshalb wurde der äußere Manometerschenkel an ein Druckausgleichgefäß angeschlossen, das ebenfalls im Thermostaten stand. Das Volumen des Gefäßes betrug 2000 ml. Die Volumenverkleinerung infolge des Abfalls der Sperrflüssigkeit in der Kapillare war so gering, daß sie nicht mehr auf den Druck wirkte. Während der Messung blieb das Gefäß von der Atmosphäre durch einen Hahn abgeschlossen. Zur Druckprobe wurde die Apparatur bei 25°C mit 80 mm Überdruck 24 Stunden lang laufen gelassen. Wenn das Manometer unverändert blieb, wurde das Gefäß als dicht angesehen (Bild 2).

Um den Einfluß der Nachlieferung des Sauerstoffes aus der Gasphase auszuschalten, wurde die Ente mit der in Bild 2 dargestellten Schütteleinrichtung mit einer Frequenz von 180 Min^{-1} geschüttelt.

MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sämtliche Druckangaben in den Δ *h*-*t*-Diagrammen geben Δ*h* als Verschiebung der Silikonölsäule in mm an einer Manometerseite während der gegebenen Zeit *t* an. Die tatsächlichen Druckänderungen, aus denen sich die Molzahländerung errechnet, sind also doppelt so groß.

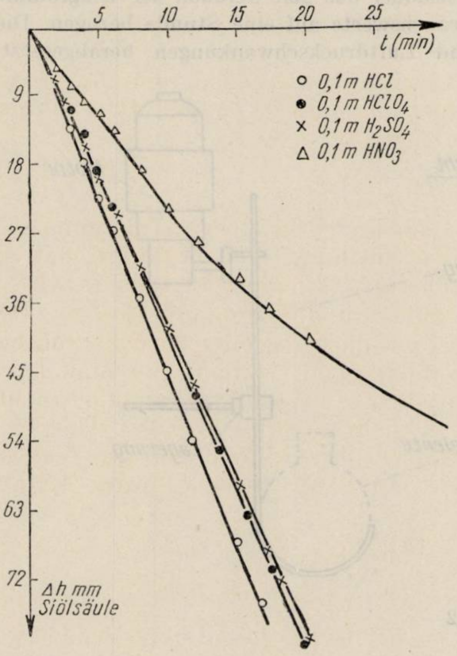


Diagramm 1. — Sauerstoffaufnahme von Eisen.

Die Meßergebnisse ließen sich gut reproduzieren, wenn die Schüttelfrequenz und die Temperatur konstant gehalten wurden. Im Diagramm 1 sind die Δ *h*-Werte gegen die Zeit bei Eisen in den verschiedenen 0, 1m Säuren aufgetragen. Wie das Diagramm veranschaulicht, ist die Sauerstoffaufnahme von Eisen in allen Säuren (außer Salpetersäure) der Zeit direkt proportional. Das abweichende Verhalten in HNO_3 wird verständlich, wenn man die Eisenoberfläche genauer betrachtet. Nur in dieser Säure war eine festhaftende braune Schicht zu beobachten, die die Sauerstoffaufnahme behindert und deshalb nahm die Geschwindigkeit mit der Zeit ab. Die chemische Natur dieser Schicht ist allerdings noch nicht geklärt [20], [21], [22]. Nach der Evansschen Theorie [23] der Eisenpassivität kann die Oxydschicht, die für die Passivität notwendig ist, intakt gehalten werden, falls genug Sauerstoff vorhanden ist. Unsere Lösung ist mit Sauerstoff gesättigt. Hier sollte es demnach möglich sein, die Oxydschicht dauernd zu reparieren und dadurch die Korrosion zu verhindern. Aber trotz der Sättigung mit Sauerstoff blieb der Sauerstoffverbrauch über Tage konstant. Die Eisenoxydschicht allein genügt demnach nicht, die Korrosion von Eisen zu unterbinden. Auf Grund von Adsorptionsmessungen mit markierten Ionen [24] kommen wir zu der Auffassung, daß eine chemisorbierte Sauerstoffschicht die Eisenoxydschicht mit der Metalloberfläche verbinden muß, um Passivität hervorzurufen.

In HCl, $HClO_4$ und H_2SO_4 wurde die Eisenoxydschicht ständig von ihrer Verankerung im Metall durch die Anionen abgelöst und deshalb waren die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten in diesen Säuren zeitlich konstant.

Aus den Geraden wurden die Geschwindigkeiten berechnet. Sie sind in der Tabelle 1 in g pro Stunde angeführt. In HNO_3 nahm, wie schon bemerkt, die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme mit der Zeit stark ab.

Tabelle 1

Säure 0,1 m	Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit × 10^3 in g/h
HCl	4,82
$HClO_4$	4,22
H_2SO_4	4,20

Die Unterschiede in g Sauerstoff sind gering aber trotzdem reproduzierbar. Wie aus Tabelle 1 und Diagramm 1 hervorgeht, nimmt die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit in der folgenden Reihenfolge zu:

$$H_2SO_4 < HClO_4 < HCl.$$

Hier steht Salzsäure an der Spitze der Reihenfolge in Übereinstimmung mit den oben angeführten Arbeiten [1]—[10]. Sie haben alle bestätigt, daß in Salzsäure Metalle und ihre Oxyde mit größerer Geschwindigkeit als in Schwefel-, Perchlor- und Ameisensäure u.a. gelöst und korrodiert werden. Der starke Angriff der Salzsäure auf Metalle ist auf die Chlorionen zurückzuführen.

Der Anioneneinfluß ist jedoch pH-abhängig. Er nimmt bei Zink [25], Eisen [26], Nickel [27] und Cobalt [28] mit dem pH-Wert der Lösung beträchtlich zu. In den Säuren ist dieser Einfluß nicht so groß, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Wasserstoffionen selbst bei der Verdrängung der Sauerstoffschicht von der Metalloberfläche tätig sind.

$$Me^{++}O^{--} + 2H^{+} \rightarrow Me^{++} + H_2O \qquad (1)$$

$$Me^{++}O^{--} + 2A^{-} + H_2O \rightarrow Me^{++} + 2A^{-} + 2OH^{-} \qquad (2)$$

Deshalb ist die Verdrängung durch Anionen (2) bei der Beseitigung der Passivschicht nicht allein maßgebend.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode für die Messung der Sauerstoffaufnahme von Eisen in den Lösungen wird beschrieben. In HCl, H_2SO_4 und $HClO_4$ ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme über Tage konstant. Aus den Geraden der Sauerstoffaufnahmediagramme wurde die Geschwindigkeit in Gramm pro Stunde ausgerechnet. Die Sauerstoffaufnahme von Eisen nimmt in der folgenden Reihenfolge

$$H_2SO_4 < HClO_4 < HCl$$

zu. Die Rolle der Anionen, besonders der Chlorionen, bei der Beseitigung der Passivschicht und der Einfluß der H^+-Ionen wird diskutiert.

2. ROSTFREIER STAHL

Nach der gleichen Methode wie unter 1 wurde die Sauerstoffaufnahme von rostfreiem Stahl untersucht. Da die Verschiebung der Silikonölsäule in 0,1 m Säure zu gering war, mußte in 1 m Säure gearbeitet werden.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Sauerstoffaufnahme von Stahl in 1 m HCl, H_2SO_4, $HClO_4$ und HNO_3 ist in den Diagrammen 2 und 3 dargestellt. Man erkennt, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei HCl und H_2SO_4 bedeutend größer als bei $HClO_4$ und HNO_3 ist. In Salz- und Schwefelsäure ist die Verschiebung der Silikonölsäule der Zeit direkt proportional, es ergibt sich eine Gerade (Diagramm 2). Bei Salpeter- und Perchlorsäure zeigt die Verschiebung in der ersten Stunde keine Linearität, erst später erhält man ebenfalls eine Gerade (Diagramm 3).

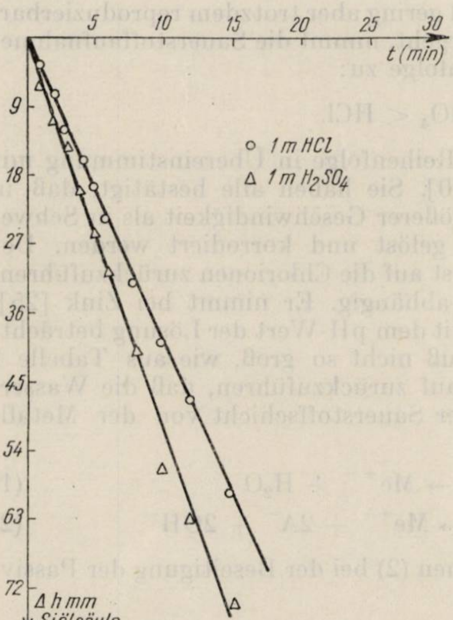


Diagramm 2. — Sauerstoffaufnahme von Stahl.

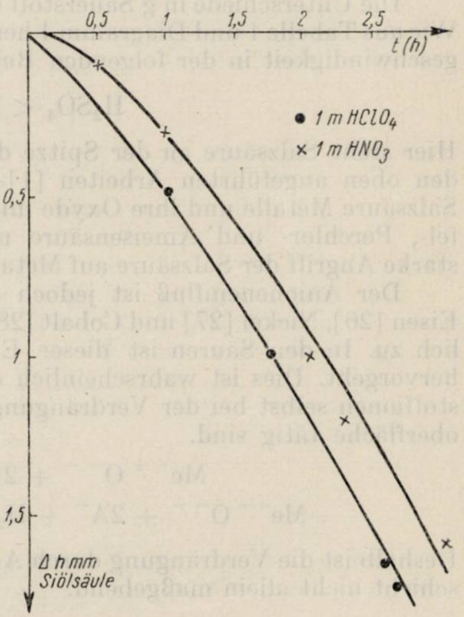


Diagramm 3. — Sauerstoffaufnahme von Stahl.

Aus den Geraden wurde die Sauerstoffaufnahme von rostfreiem Stahl in einer Stunde ausgerechnet und in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Säure 1 m	Sauerstoffaufnahme × 10^3 in g/h
HCl	4,65
H_2SO_4	6,12
$HClO_4$	0,00902
HNO_3	0,00541

Wie aus den Werten hervorgeht, ist die Sauerstoffaufnahme von Stahl bei Salz- und Schwefelsäure etwa 10^3 mal größer als bei Perchlor- und Salpetersäure. Sie nimmt in der Reihenfolge:

$$HNO_3 < HClO_4 < HCl < H_2SO_4$$

zu. Im Gegensatz zum Eisen steht bei rostfreiem Stahl statt Salzsäure Schwefelsäure an erster Stelle in der Reihenfolge der Sauerstoffaufnahme, obwohl die Stahloberfläche in dieser Säure kein Anzeichen der Korrosion zeigt, während bei Salzsäure starker Angriff auftritt. Um diesen Widerspruch zwischen dem Aussehen der Oberfläche und der starken Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure zu klären, wurde die Menge des in Lösung gegangenen Eisens durch Titrieren bei Salzsäure und durch Kolorimetrieren bei den übrigen Säuren festgestellt und in der Tabelle 3 in g pro Tag und Quadratdezimeter (gdd) angegeben.

Tabelle 3

Korrosionsgeschwindigkeit von rostfreiem Stahl (gdd)

HCl	H_2SO_4	$HClO_4$	HNO_3
4,405	0,02	0,015	0,002

Die Korrosionsgeschwindigkeit steigt wie folgt an:

$$HNO_3 < HClO_4 < H_2SO_4 < HCl.$$

Man erkennt aus der Gegenüberstellung der beiden Reihenfolgen, daß die Stellung von H_2SO_4 und HCl vertauscht ist. In H_2SO_4 ist die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit des rostfreien Stahls 1,5mal größer, die Auflösungsgeschwindigkeit aber 220mal geringer als in Salzsäure. Viele Autoren haben auf diese Ausnahme bei Schwefelsäure oder Sulfationen aufmerksam gemacht. Garz [27] wies auf die Eigenart der Schwefelsäure bei Nickel bezüglich der Potentialwerte hin. Leonhard [9] beobachtete ebenfalls diese Eigentümlichkeit bei Adsorptionsmessungen mit markierten Sulfationen am Nickel. Fontana und Mitarbeiter [29] fanden in der Schwefelsäure-Luft-Behandlung des 18-8-Stahls das einzige Verfahren, durch das ,,Pitting'' dieser Legierung im Meerwasser verhindert werden kann. Nach den Angaben von Rosenfeld und Maximtschuk [30] treten die Passivierungseigenschaften der Sulfationen bei nichtrostendem Stahl in Säuren stärker hervor als in neutraler Lösung. Da nach unseren Messungen Cr-Ni-Stahl in H_2SO_4 mehr Sauerstoff verbraucht als in HCl, aber sehr viel weniger Eisen in Lösung geht, muß man annehmen, daß zwar das Metall in beiden Säuren relativ rasch nach

$$\mathrm{Me} + nH^{\cdot} + \frac{n}{4}\,\mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{Me}^{n\cdot} + \frac{n}{2}\,\mathrm{H_2O}$$

reagiert, daß aber in H_2SO_4 durch Hydrolyse an der Oberfläche, die ja an $H^{\cdot}$ verarmt ist, sofort ein unlösliches Hydroxyd nach

$$\mathrm{Me}^{n\cdot} + n\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{Me(OH)}_n + n\mathrm{H}^{\cdot}$$

oder ein schwerlösliches basisches Salz nach

$$2\,\mathrm{Me}^{n\cdot} + 2\,h\mathrm{H_2O} + (n-h)\,\mathrm{SO_4''} \rightleftharpoons \mathrm{Me_2\,(OH)}_{2h}\,(\mathrm{SO_4})_{n-h} + 2h\mathrm{H}^{\cdot}$$

gebildet werden. Offenbar vermag aber diese sekundär gebildete Schicht den weiteren Angriff des Stahls nur in geringem Maße zu hemmen. Da bei Eisen die Schwefelsäure keine Sonderstellung einnimmt, kann angenommen werden, daß basische Salze der Legierungskomponenten des Stahls dabei eine wichtige Rolle spielen. Eine genauere Prüfung dieser Frage steht noch aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Sauerstoffaufnahme von rostfreiem Stahl in HCl, H_2SO_4, $HClO_4$ und HNO_3 wurde gemessen. Die Reihenfolge der Säuren in der steigenden Ordnung der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ist:

$$\mathrm{HNO_3} < \mathrm{HClO_4} < \mathrm{HCl} < \mathrm{H_2SO_4}.$$

Nach der steigenden Auflösungsgeschwindigkeit ist die Reihenfolge:

$$\mathrm{HNO_3} < \mathrm{HClO_4} < \mathrm{H_2SO_4} < \mathrm{HCl}.$$

Die Ausnahme bei H_2SO_4 wird diskutiert.

3. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE INHIBITORWIRKUNG DURCH SAUERSTOFFAUFNAHMEMESSUNGEN BEI EISEN UND ROSTFREIEM STAHL

Zahlreiche Methoden, z.B. Ruhepotentialmessungen, potentiostatische und galvanostatische Methoden usw., stehen für Untersuchungen der Inhibitorwirkung zur Verfügung. Die Sauerstoffaufnahme von Metallen in Lösungen wurde aber bisher zu diesen Untersuchungen nicht herangezogen, obwohl das Korrosionsverhalten von Metallen [31]—[33] auf diese Weise schon vielfach ermittelt worden ist.

Wir untersuchten das Verhalten von Inhibitoren mit Hilfe der unter 1 beschriebenen Methode.

MESSERGEBNISSE

a) **Dichan bei Eisen**

Wir haben schon durch Gewichtsverlustmessungen feststellen können, daß Dichan (Dicyclohexylammoniumnitrit) ein Stimulator der Korrosion von Eisen und rostfreiem Stahl in salzsaurer Lösung ist. In Diagramm 4—7 sind die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten mit und ohne Zusatz von Dichan in den verschiedenen Säuren veranschaulicht. Wie die Diagramme zeigen, nimmt die Sauerstoffaufnahme von Eisen in allen Säuren bei der Zugabe von Dichan zu.

Aus den Geraden der Diagramme wurde die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit des Eisens mit und ohne Zusatz von Inhibitoren berechnet und in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4

Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von Eisen in g/h

Säure	$k_1 \cdot 10^3$	+ 2° Dichan $k_2 \cdot 10^3$	Zunahme $(k_2-k_1) \cdot 10^3$
HCl	4,82	6,92	+2,10
$HClO_4$	4,22	4,99	+0,77
H_2SO_4	4,20	6,90	+2,70

Wie die Werte zeigen, nimmt der Einfluß des Zusatzes von Dichan auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme von Eisen in Säuren in der folgenden Reihenfolge zu:

$$HClO_4 < HCl < H_2SO_4.$$

Die Zunahme der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit bei Salpetersäure konnte nicht berechnet werden, da, wie unter **1** erwähnt, die Aufnahmegeschwindigkeit in dieser Säure zeitlich nicht konstant war. Wie das Diagramm 7 veranschaulicht, ist der Einfluß bei Salpetersäure am größten, weil die festhaftende braune Schicht, die in dieser Säure auf der Eisenoberfläche gebildet wird (s. **1**), durch den Zusatz von Dichan verschwindet.

b) **Dichan bei rostfreiem Stahl**

In den Diagrammen 8—11 sind die Verschiebungen der Silikonölsäule mit und ohne Zusatz von Inhibitoren zu den Säuren dargestellt. Der Zusatz von Dichan ruft eine Erhöhung der Verschiebungen der Silikonölsäule, also verstärkte Sauerstoffaufnahme in HNO_3, HCl und $HClO_4$ hervor. Bei H_2SO_4 wird dagegen eine ausgesprochene Erniedrigung der Säulenverschiebung festgestellt (Diagramm 8). Auch hier bleibt die Schwefelsäure, wie schon unter **2** erwähnt, eine Ausnahme.

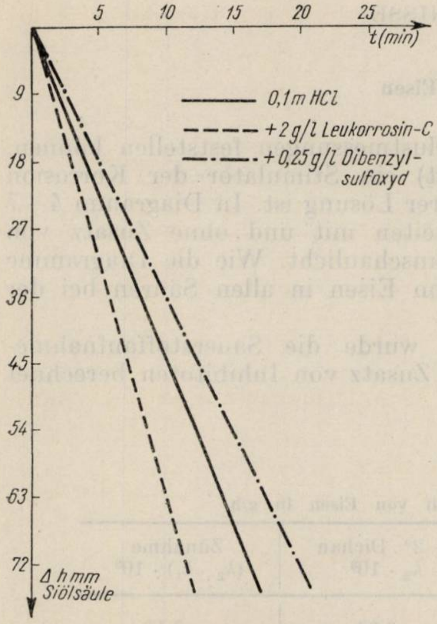


Diagramm 4. — Sauerstoffaufnahme von Eisen.

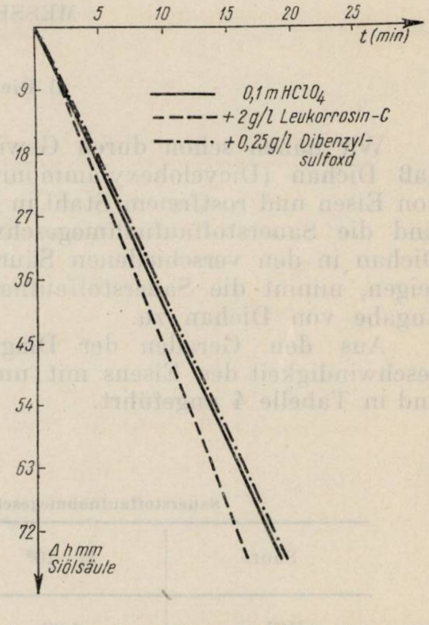


Diagramm 5. — Sauerstoffaufnahme von Eisen.

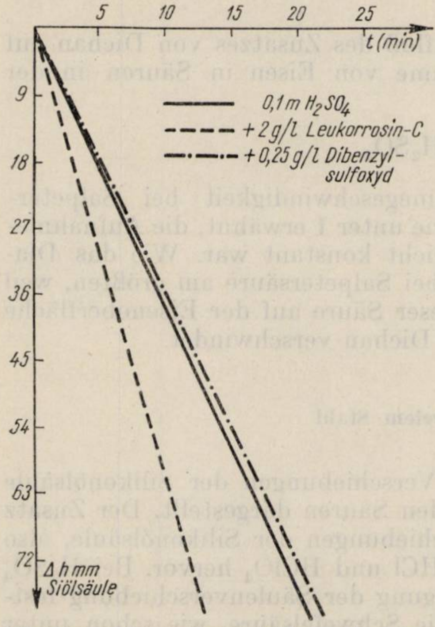


Diagramm 6. — Sauerstoffaufnahme von Eisen.

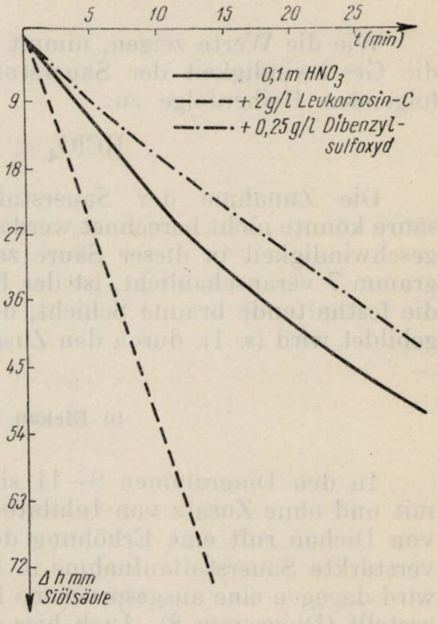


Diagramm 7. — Sauerstoffaufnahme von Eisen.

Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit wurde aus den Geraden berechnet und ist in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5

Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von rostfreiem Stahl in g/h

Säure	$k_1 \cdot 10^3$	+ 2 g/l Dichan $k_2 \cdot 10^3$	Zunahme $(k_2-k_1) \cdot 10^3$
HCl	4,65	7,92	+3,27
H_2SO_4	6,12	0,225	−5,89
$HClO_4$	0,00902	0,505	+0,49
HNO_3	0,00541	0,383	+0,37

Wie aus der Tabelle hervorgeht, nimmt die Stimulationswirkung des Dichans in nachstehender Reihenfolge zu:

$$HNO_3 < HClO_4 < HCl.$$

c) Dibenzylsulfoxyd bei Eisen

Wie die Diagramme 4—7 zeigen, nimmt die Verschiebung der Silikonölsäule in allen Säuren bei Zusatz von Dibenzylsulfoxyd ab. Die inhibierende Wirkung des Dibenzylsulfoxyds hängt von den anwesenden Anionen ab, wie die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten in Tabelle 6 zeigen. Die Geschwindigkeiten wurden aus den Geraden der Diagramme 4—7 ausgerechnet.

Tabelle 6

Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von Eisen in g/h

Säure	$k_1 \cdot 10^3$	+ 0,25 g/l DBSO $k_3 \cdot 10^3$	Abnahme $(k_1-k_3) \cdot 10^3$
HCl	4,82	3,80	1,02
$HClO_4$	4,22	4,21	0,01
H_2SO_4	4,20	4,10	0,10

Der inhibierende Einfluß des Dibenzylsulfoxyds nimmt in der folgenden Reihenfolge zu:

$$HClO_4 < H_2SO_4 < HCl.$$

d) Dibenzylsulfoxyd bei rostfreiem Stahl

Aus den Diagrammen 8—11 geht hervor, daß der Zusatz von Dibenzylsulfoxyd in allen Säuren ohne Ausnahme eine Verringerung der Sauerstoffaufnahme gegenüber den Versuchen ohne DBSO hervorruft. Auch hier macht sich der Anioneneinfluß bemerkbar, wie Tabelle 7 zeigt.

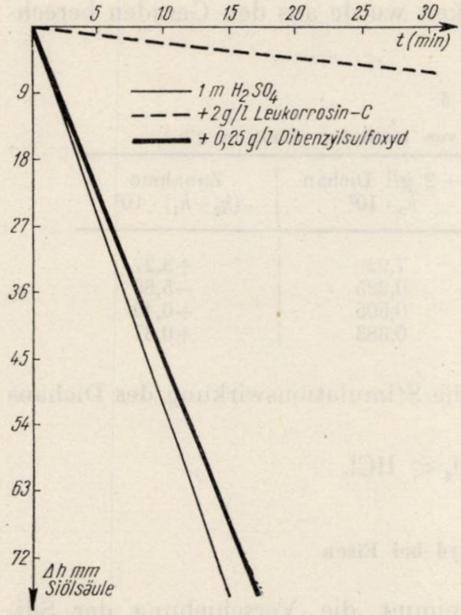


Diagramm 8. — Sauerstoffaufnahme von Stahl.

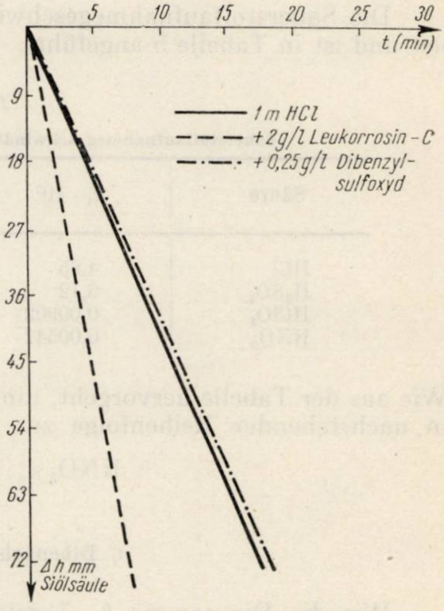


Diagramm 9. — Sauerstoffaufnahme von Stahl.

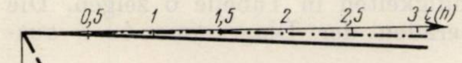


Diagramm 10. — Sauerstoffaufnahme von Stahl.

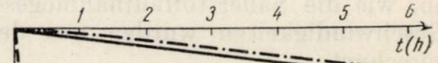


Diagramm 11. — Sauerstoffaufnahme von Stahl.

Tabelle 7

Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von rostfreiem Stahl in g/h

Säure	$k_1 \cdot 10^3$	+0,25 g/l DBSO $k_3 \cdot 10^3$	Abnahme $(k_1 - k_3) \cdot 10^3$
HCl	4,65	4,22	0,43
H_2SO_4	6,12	5,25	0,87
$HClO_4$	0,00902	0,00541	0,00361
HNO_3	0,00541	0,00181	0,00360

Wie aus der Tabelle hervorgeht, nimmt der inhibierende Einfluß des Dibenzylsulfoxyds in der folgenden Reihenfolge zu:

$$(HClO_4 \text{ oder } HNO_3) < HCl < H_2SO_4.$$

H_2SO_4 erscheint wieder an der Spitze der Reihenfolge. Auf das eigenartige Verhalten dieser Säure bei rostfreiem Stahl wurde schon hingewiesen (s.2).

DISKUSSION

Wie schon an anderer Stelle [34] begründet wurde, nehmen wir an, daß der Dampfphaseninhibitor Dichan nur vorhandene Passivschichten ausheilt und im wesentlichen dabei das Nitrition wirksam ist, während das Dibenzylsulfoxyd auf der nackten Metalloberfläche adsorbiert wird und dadurch den Säureangriff verhindert, indem es den kathodischen Prozeß hemmt. Die in der Zunahme des Sauerstoffverbrauches zum Ausdruck kommende stimulierende Wirkung des Dichans auf die Korrosion von Eisen und auch von Cr-Ni-Stählen (mit Ausnahme der H_2SO_4 bei Stahl) ist durchaus verständlich, weil das Nitrition den kathodischen Prozeß durch seine oxydierende Wirkung depolarisiert und die Metalle durch die Säuren von der passivierenden Oxydschicht befreit sind. Wenn nämlich der Sauerstoff nicht nur die $H^{\cdot}$-Entladung depolarisiert, sondern auch direkt mit dem nackten Metall zu Oxyd reagiert, so wird er das um so rascher können, je schneller nackte Oberflächenstellen durch die Depolarisation des kathodischen Prozesses nachgeliefert werden. Wie aus der Sauerstoffaufnahme des Cr-Ni-Stahls in H_2SO_4 einerseits und dem dabei in Lösung gegangenen Fe andererseits hervorgeht, muß der Stahl in H_2SO_4 mit einer Passivschicht bedeckt sein. Dementsprechend wirkt hier auch Dichan korrosionshemmend, indem es wie aus der Dampfphase und in neutralen Lösungen die Passivschicht stabilisiert. Die positive Schutzwirkung des DBSO (und wahrscheinlich auch anderer Sparbeizen) ist auf die Hemmung des kathodischen Prozesses zurückzuführen. Da die inhibierende Wirkung des Dibenzylsulfoxyds von der Geschwindigkeit seiner Adsorption abhängt, die ihrerseits mit der Befreiung der Metalloberfläche von der Passivschicht zusammenhängt, ist es verständlich, daß die Anionen, die eine sehr wichtige Rolle bei der Zerstörung der Passivschicht spielen, einen Einfluß auf die inhibierende Wirkung des Dibenzylsulfoxyds haben. Wie schon erwähnt, zerstören die Chlorionen die Passivschicht am schnellsten. Deshalb ist der inhibierende Einfluß des Dibenzylsulfoxyds, das auf der nackten Metalloberfläche adsorbiert wird, bei Salzsäure etwa 10mal größer als bei Schwefelsäure und 100 mal größer als bei Perchlorsäure (Tabelle 6).

Daß auch an rostfreiem Stahl in H_2SO_4 durch DBSO eine relativ gute Schutzwirkung in bezug auf die Sauerstoffaufnahme erzielt wird, beweist, daß die sekundär gebildete Oxydschicht das Metall nicht porenfrei bedeckt, so daß Anteile der Oberfläche mit der Säure in Kontakt stehen und durch DBSO bedeckt werden können.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Dampfphaseninhibitor Dichan erhöht bei Eisen und Cr-Ni-Stahl die Sauerstoffaufnahme, nur bei Cr-Ni-Stahl in Schwefelsäure setzt er sie herab, was in Einklang mit der Annahme einer porösen Deckschicht auf Stahl in H_2SO_4 steht.

Die Sparbeize Dibenzylsulfoxyd setzt in allen Fällen die Sauerstoffaufnahme sowohl an Eisen wie an Cr-Ni-Stahl herab.

Anerkennung : Ein Autor (Dr. Tripathi) spricht seinen Dank der Regierung der DDR für seine finanzielle Unterstützung während der Arbeit aus.

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie
Technische Universität Dresden

Eingegangen am 3. Januar 1962

LITERATUR

1. E. MÜLLER, J. FÖRSTER, Z. Elektrochem., **38**, 901 (1932).
2. H. LAND, Diplomarbeit, TH Dresden, 1926.
3. K. WAGNER, Diplomarbeit, TH Dresden, 1954.
4. O. PIP, Dissertation, TH Dresden, 1933.
5. G. HOLDE, Dissertation, TH Dresden, 1933.
6. E. PENTHER, Diplomarbeit, TH Dresden, 1958.
7. E. MÜLLER, H. BARCHMANN, Z. Elektrochem., **39**, 340 (1933).
8. CH. WEISSMANTEL, Dissertation, TH Dresden, 1958.
9. W. LEONHARD, Diplomarbeit, TH Dresden, 1958.
10. E. SIMON, Diplomarbeit, TH Dresden, 1957.
11. W. NOWAK, Diplomarbeit, TH Dresden, 1958.
12. B. KABANOW, R. BURSTEIN, A. FRUMKIN, Discuss. Faraday Soc., **1**, 259 (1947).
13. B. ERSHLER, Discuss. Faraday Soc., **1**, 269 (1947).
14. D. GRAHAME, J. chem. Phys., **23**, 1166 (1955).
15. U. R. EVANS, J. chem. Soc., **1927**, 1020.
16. S. C. BRITTON, U. R. EVANS, J. chem. Soc., **1930**, 1773.
17. U. R. EVANS, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*. Ind. Edition, Edward Arnold & Co., London, 1946, S. 21.

18. R. L. Burwell jr., T. P. May, Trans. Electrochem. Soc., **94**, 195 (1948).
19. — *Pittsburgh International Conference on Surface Reactions*, Corrosion Publishing Co., Pittsburgh, 1948, S. 10.
20. C. W. Benett, W. S. Burnheim, Trans. Electrochem. Soc., **29**, 217 (1916).
21. K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., **47**, 147 (1941).
22. W. D. Bancroft, J. D. Porter, J. Phys. Chem., **40**, 37 (1936).
23. U. R. Evans, T. P. Hoar, J. Electrochem. Soc., **99**, 212 (1952).
24. K. Schwabe, Chemie-Ing. Techn., **10**, 469 (1958); Chemie-Ing. Techn., **13**, 275 (1961); Elektrochim. Acta, **3**, 186 (1960).
25. — Z. Elektrochem., **59**, 663 (1955).
26. D. D. Tschö, Diplomarbeit, TH Dresden, 1959.
27. I. Garz, Diplomarbeit, TH Dresden, 1957.
28. E. Gaunitz, Diplomarbeit, TH Dresden, 1957.
29. M. G. Fontana, Corrosion, **3**, 567 (1947).
30. I. L. Rosenfeld, W. P. Maximtschuk, Internationale Tagung über Korrosion und Passivität, Dresden, Dezember 1960.
31. Mc Haffe, Canad. Chem. Metall., **8**, 121 (1924).
32. Speller, Kendall, Ind. Engng. Chem., **15**, 134 (1923).
33. C. W. Borgmann, U. R. Evans, Trans Electrochem. Soc., **65**, 249 (1934).
34. K. Schwabe, G. Müller, Z. physik. Chem., **215**, 143 (1960); K. Schwabe, C. R. Symp. Eur. Inhib. Corr., Ferrara 1960; K. Schwabe, Achema-Vortrag, 1961 (im Druck).

THE STRUCTURE OF LIQUIDS AND LIQUID SURFACES

BY

SILVIU ŢILENSCHI

This paper is an attempt to connect the modern theory of the "liquid network model" to the structure of the last molecular oriented layer of the liquid surfaces. Such a structure was earlier inferred by the author from the study of *desorption* and *critical phenomena of vapours adsorption*. The ordered structure of such surfaces could also be verified by the values of the refractive indexes, computed from the total reflexion angle of the pure liquid, and of some solutions of "surface inactive" substances.

The structure of liquids, in spite of its general importance is, so far, less known than that of gases and solids.

Even nowadays one may raise several unsolved questions regarding the structure of liquids, such as:

— why do the molecules of liquids possess such a small cohesion, the liquids being characterized by a total lack of Young modulus, although their molecules are as closely packed together as those of solids?

— why do the diffraction patterns of liquids maintain their known diffuse character even in the region of high frequencies, whilst other optical properties, i.e. the refractive index, the polarizability, etc. have values as close to those of solids as the density, the compressibility, etc.

The first theory which partially explained the similarity between liquids and gases was the well-known theory of van der Waals [1]. But this theory could not explain the similarity of liquids with solids, thus showing serious discrepancies, as it was recently argued [2].

It is not necessary here to insist on these discrepancies. They lead to the necessity of completing successively the theory of liquids with other theories concerning both the pure liquids and the (liquid) solutions, e.g.

the theory of molecular *association*, of *solvation*, of *polarization* and other theories to which several Rumanian scientists have also contributed, e.g. G. G. Longinescu [3], P. Bogdan [4], N. Bărbulescu [5], etc.

The investigation of the molecular structure by means of X- and cathodic rays carried out after 1920 lead to a new statistical theory of holes, or of "the porosity" of liquids, whose principal contributor was the Soviet physicist I. Frenkel [6].

Recently G. B. Boki [7] made a synthesis of other important results obtained by the Soviet school until 1955, mainly regarding the structure of *solutions.*

The results discussed in the above paper concern only the structure, leaving aside, as mentioned by the above author himself, the phenomenological aspect and the consequences involved by the new point of view.

Roughly speaking, the same fundamental analogy between liquids and solids is considered, as that on which the statistical theory of holes is based. Thus it is inferred that the same likeness must also logically exist between solutions (liquid and solid solutions).

The similarity was experimentally confirmed by the laborious investigations of V. I. Danilov [8], O. I. Samoilov [9], [10], a.s.o.

The methods applied for this purpose are the same as those used in the study of the *solid solutions:* the "co-ordination number" is determined and then compared to the co-ordination numbers of the components in their solid state. But the co-ordination numbers of liquids have a different meaning, like their diffraction patterns. They are determined by the maximum of the *radial distribution curves* of the atoms around a given atom, in function of *the distance* to that atom.

These co-ordination numbers of an "atom in the liquid" are the average number of atoms corresponding to the area limited by the first maximum.

The spherical domain around a reference atom like the one considered above, is called "the domain of the nearest co-ordination" (its size can be only approximately estimated). Having therefore computed *the number* of holes and their total *volume*, their average *size* is estimated, which roughly corresponds to a *secondary maximum* of the distribution curves.

From the study of several special cases (melting metals, electrolyte solutions, etc.), it has been inferred that the same reasons which determine the formation of solid solutions: the isostructural factor, the volume factor, and the chemical relationship, are also responsible for the formation of the liquid solutions. Besides the ordinary solutions, which are generally obtained by *substitution*, the possibility of formation of solution by *interstition* is also discussed, chiefly for gas solutions.

In all these contributions one consequently notices a new leading idea: the idea that any liquid or solution is able to form *a structural autonomous unit*, similar to a crystalline solid.

Within this unit, the atoms and molecules, instead of forming that "chaos" which, according to the classical theory, is prevailing in the gaseous state, must occupy certain mean positions, because they are inter-dependent, with vibration and rotation movements similar to those occurring in crystals.

Certainly in this case the concepts of "molecular weight" and "degree of association" exist just as in the solid state. The question still remains: are the facts, which formerly confirmed the association and polarization theories, in *contradiction* with the new conception?

Before answering this question, it should be noted that even the latest theory which one might call (paraphrasing van der Waals) "the theory of the continuity of the liquid and solid states", does not respond to all initial questions.

The increase up to 3 per cent of the number of cavities could explain the small variation of the density at the melting point, but does not explain the enormous jump of *the cohesion*, of *the Young modulus*, of *the surface tension*, of *the chemical behaviour*, etc. The existence of a structural co-ordination in liquids involves moreover the existence *of an adequate oriented molecular bond.* These chemical "liquid bonds" must probably differ from other chemical bonds, even from van der Waals bonds which, as known, could not explain mechanical *fluidity.* The fluidity could be explained only statistically by the theory of holes, which in exchange precludes every order in liquids; according to Frenkel: "The fusion cannot be compatible with a regular distribution. . . i.e. it must be accompanied by the complete disappearance of all these regularities", and further: "for liquids the hole itself has another meaning, different from that considered for crystals" [6] *).

This seems to be, for the moment, the only possibility to reconcile both the *statistical* and the *co-ordination* theories, which nowadays represent a general tendency as proved by the latest works of J. D. Bernal [11], who proposed a new "geometrical approach to the structure of liquids".

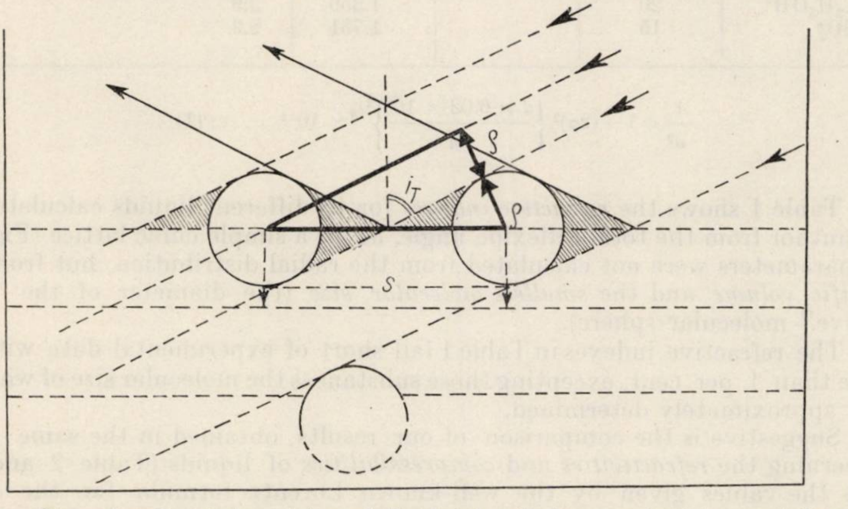


Fig. 1. — The refractive index (n) and the total reflection angle (i_T) reported to the molecular radius (ρ) and the intermolecular distance ($\delta = (M : Nd)^{2/3}$; $\delta \cos(i_T) = 2\rho$; $\sin(i_T) = 1 : n$).

---

*) pp. 185, 202.

Assuming that the liquids could possess an appropriate lattice, e.g. a cubic lattice of a special kind, as the lattices of the *atomic liquids* lately proposed by K. Furukawa [12], we have investigated if there are no other, simpler properties, of liquids, such as: optical, thermal, electrical which might be explained by the same theory, as well as the "*radial* distribution".

Table 1

The refractive indexes (*n*) and the molecular diameters (2ρ)

Liquid	t°C	n calc. [1]	n_D exp. (D)	2ρ($\mathring{A}$)
1. H_2O	0	1.32	1.333	2.0
2. CCl_4	20	1,46	1.459	3.95
3. $CHCl_3$	20	1.50	1.488	4.0
4. C_6H_6	20	1.53	1.501	4.0
5. $(C_2H_5)_2O$	20	1.44	1.354	4.0
6. CH_3COCH_3	20	1.50	1.359	3.7
7. $CH_3CO_2C_2H_5$	20	1.41	1.373	4.0
8. Cl	14	1.55	1.367	3.4
9. CO_2	15.5	1.27	1.292	2.8
10. N_2O	16	1.26	1.193	2.7
11. CO	−142.3	1.19	1.158	2.6
12. N_2	−195	1.28	1.205	2.4
13. O_2	−181	1.34	1.221	2.4
14. Br_2^*	15	—	1.659	3.5
15. CS_2^*	0	—	1.644	3.7
16. NH_3^*	16.5	—	1.325	2.4
17. $C_2H_5OH^*$	20	—	1.359	2.9
18. SO_2^*	15	—	1.751	2.9

*) The molecular diameter of these liquids was calculated according to [1]

$$\frac{1}{n^2} = 1 - (2\rho)^2 \left\{\frac{d \times 6.02 \times 10^2}{M}\right\}^{2/3} \times 10^{-2} \quad \ldots\ldots (1)$$

Table 1 shows the *refractive indexes* for 18 different liquids calculated by the author from the total reflexion angle, as for a simple cubic lattice (Fig. 1). Its parameters were not calculated from the radial distribution, but from the *specific volume* and the *smallest molecular size* (the diameter of the "protective" molecular sphere).

The refractive indexes in Table 1 fall short of experimental data with no more than 1 per cent, excepting those substances the molecular size of which is only approximately determined.

Suggestive is the comparison of our results, obtained in the same way, concerning the *refractivities* and *compressibilities* of liquids (Table 2 and 3), with the values given by the well-known Lorentz formula for the same liquids (2—5%, as compared to 5—10% discrepancies given by the L.formula).

We have also investigated the refractive indexes of many solutions. We found out that the refraction index of some solutions of "surface inactive" substances, as *succrose*, corresponds exactly to *the pure solvent* (water), in opposition to other solutions for which we obtained quite different results

Table 2

The refractivities (R) calculated from the Lorentz-formula (R_L) and from rel. *1* (R_1)

The liquid	R	10°C	20°C
H_2O	R_L	206.1	205.8
	R_1	438.0	437.2
C_2H_5OH	R_L	280.0	280.7
	R_1	539.0	539.2
$(C_2H_5)_2O$	R_L	302.6	302.9
	R_1	562.2	562.2
$CH_3CO_2C_2H_5$	R_L	254.7	254.9
	R_1	505.9	513.5
$CHCl_3$	R_L	179.0	179.1
	R_1	400.0	399.7
CS_2	R_L	280.5	280.9
	R_1	532.0	532.7

$$R_L = \frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{d}\,{}^{*)} \quad \ldots [2]$$

$$R_1 = \frac{n^2-1}{n^2} \times \frac{1}{d^2} \quad [3]$$

*) Lorentz, Pritz, Wied. Ann., **11**, *70*, 104 (1880).

Table 3

The compressibility ($\mu^{*)} \cdot 10^6$) and the refractive indexes of different liquids

The liquid	from Lorentz formula	from rel. (1)	exp. **)
H_2O	41.5	42.0	46.2
$(C_2H_5)_2O$	154.0	160.0	163.7
C_6H_6	84.1	80.0	91.7
CH_3OH	113.0	122.0	119.5
n. C_3H_7OH	90.3	100.0	96.9
i. C_3H_7OH	96.6	98.0	103.2
n. C_4H_9OH	84.2	88.0	90.5
i. C_4H_9OH	91.6	93.0	98.4
$C_5H_{11}OH$	84.3	87.0	95.7
C_2H_5OH	104.6	109.0	111.4
CS_2	82.5	84.0	89.5

*) $\mu = \frac{p_0}{d_0} \times \frac{\partial d}{\partial p}$

) Measures of Röntgen, Zühnder, Wied. Ann. **24, 44 (1891).

(Table 4 and 5). These results proved that the last liquid layer of the above solutions (of surface inactive substances) consists really of pure solvent. This has been only theoretically shown in modern *Surface Chemistry*. This method might also be extended with some completions to a more appropriate investigation of physical surfaces *).

Table 4

The refractive index (n) and the concentration (c) of the succrose solutions

n	c%	
	Calc.	Exp.
1.4532	64.8%	65%
1.4307	55.3%	55%
1.3997	40.3%	40%
1.3639	20.2%	20%
1.3479	10.2%	10%
1.3403	4.8%	5%
1.3359	1.75%	2%

Table 5

The refractive index and the concentration of several electrolyte solutions (experimental data of literature)

Electrolyte	c %	
	Calc.	Exp.
NaCl	1. 18%	26.4%
	2. 7%	10%
$Pb(CH_3CO_2)_2$	1. 8%	20%
	2. 5%	10%
K_2CrO_4	1. 28.5%	38.4%
HOOC—COOH	2. 6.0%	9.8%

Applying the new assumption, we tried to see if it would not be possible to determine also the holes of the liquid lattices (without which these lattices would not be compatible with the fluidity) using to that purpose the same simple method. Both liquids and gases, when dispersed in small quantity in liquids, display the tendency of acquiring spherical shapes. The more dispersed are the liquids and gases, the more marked is this tendency.

---

*) It may be reminded that, though Irving Langmuir, the principal author of the modern theory of monomolecular layers, entitled his classical work [13] "The constitution and the fundamental properties of liquids and solids," it is just this aspect of his work that was less developed by subsequent investigation of Langmuir's American School.

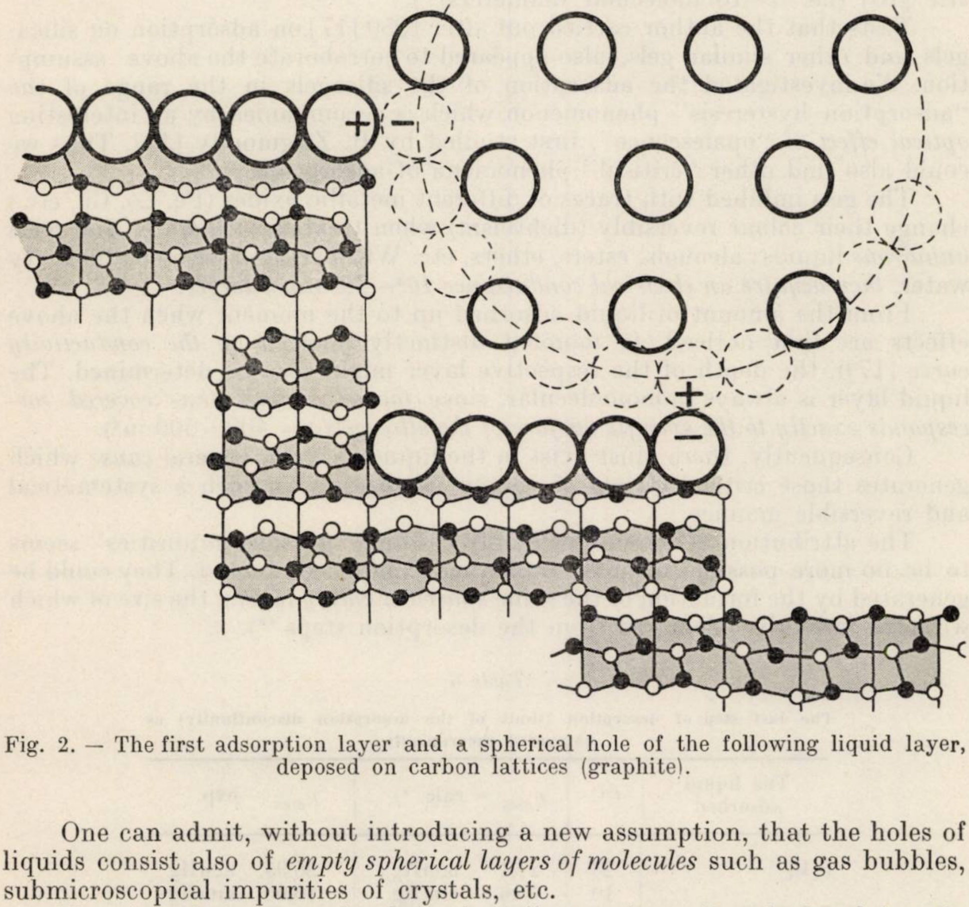


Fig. 2. — The first adsorption layer and a spherical hole of the following liquid layer, deposed on carbon lattices (graphite).

One can admit, without introducing a new assumption, that the holes of liquids consist also of *empty spherical layers of molecules* such as gas bubbles, submicroscopical impurities of crystals, etc.

The size of these "molecular spheres" were formerly calculated for the liquids *in statu nascendi*, as shown by J. R. Partington [14], after a formula proposed by D. Rădulescu and S. Țilenschi from the "steps" of the desorption curves of liquids adsorbed on active charcoal.

Concerning this problem we later showed two new facts: 1) *the above steps (discontinuities) correspond to the first liquid layer* deposed after the formation of the fundamental adsorption (monomolecular) layer. This accounts for the low values of the molecular diameters, calculated as shown. As the molecules of the fundamental adsorption layer have energies 5—10 times higher than the latent heats, it is natural that they are *more close* in this state [15].

The regular discontinuity from which the discontinuity ratio (= the molecular diameter) could be computed, never appears as in a given limited domain, even if the discontinuity of desorption continues outside this domain until the lowest pressures. It is likely that in this domain the formation occurs of the spherical (molecular) holes, which consequently *have the same limited size* [16] (i.e. 5—10 molecular diameters) *).

Tests that the author carried out after 1950 [17] on adsorption on silicagels and other similar gels, also appeared to corroborate the above assumption. We investigated the adsorption of the silicagels in the range of the "adsorption hysteresis" phenomenon which is accompanied by an interesting *optical effect* of "opalescence", first studied by R. Zsigmondy [19]. Thus we could also find other "critical" phenomena of adsorption.

The gels imbibed with traces of different metallic oxides (Fe, Co, Cu, etc.) change their colour reversibly (dichroism) when treated with water and with *anhidrous* liquids: alcohols, esters, ethers, etc. When treated with conductivity water, *they acquire an electrical conductance 10^3—10^9 times larger.*

From the amount of liquid adsorbed up to the moment when the above effects are first noticed, (a moment distinctly marked *on the conductivity curve* [17]), the depth of the respective layer might also be determined. The liquid layer is always monomolecular, since *the gel surface thus covered corresponds exactly to the specific surface of the silicagels* (= 400—500 m²).

Consequently, there must exist in the liquids a more general *cause* which generates those critical effects of vapour adsorption, in such a systematical and reversible manner.

The attribution of these effects only to some "gaseous impurities" seems to be no more possible, after the numerous experiences quoted. They could be generated by the formation of the same *spherical empty layers*, the size of which we have formerly calculated from the desorption steps **).

Table 6

The last step of desorption (limit of the desorption discontinuity) as computed theoretically

The liquid adsorbed	t°C	$p_{\max}$ — calc. *)	$p_{\max}$ — exp.
C_6H_6	20	27.1 mmHg	28.95 mmHg
	10	15.6 mmHg	16.00 mmHg
$-C_6H_5CH_2Cl$	17	0.09 mmHg	0.09 mmHg
$-CCl_4$	0	8.2 mmHg	8.5 mmHg
$-CHCOOC_2H_5$	0	8.7 mmHg	9.0 mmHg

*) $d_{\text{cap.}} = 10 \times (2\rho)$

---

*) D. Rădulescu and co-workers assuming that the discontinuity limit stated by the author was only due to technical imperfections, tried to increase the precision of our measurements but without any new result, as it was shown by St. Brunauer [18].

**) A theory considering the liquids and gases formed also by some molecular associates, called by its authors "gazone" and "fluidone" was formerly proposed independently (1914) by J. Traube, P. Hein [20] and de Haen, but unfortunately only in a *qualitative* manner, which brought no more than a useless complication in the stage of the liquid theories at that time.

All these spherical layers could then be explained: *the above critical effects of the adsorption*, *the discontinuity of the desorption* and *the co-ordination of molecules in liquid state*, (contrasting with their *fluidity*). Such holes were also indicated by *the secondary maximum of the radial distribution curves.*

The assumption of *a regular structure of liquids*, which seemed so hazardous two or three decades ago, can now be verified by the most simple facts as those presented in our papers, and can open the way to a new stage in the difficult study of the structure of liquids.

Laboratory of Colloid Chemistry,
Bucharest University

Received for publication November 2, 1961

REFERENCES

1. J. D. Van Der Waals, *Die Kontinuität des gasförmigen u. flüssigen Zustandes*, J. A. Barth, Leipzig, 1899–1900.
2. J. S. Rowlinson, Quarterly Review, **8,** *2*, 168 (1954).
3. G. G. Longinescu, J. Chim. phys., **1903,** 168.
4. P. Bogdan, J. Chim. phys., **31,** 647 (1934).
5. N. Bărbulescu, J. Chim. phys., **32,** 639 (1935).
6. I. Frenkel, *Introducere în teoria metalelor*, trad. E. T., Bucharest, 1953.
7. G. B. Boki, trad. "An. Rom.-Sov. Chimie", **9,** 5 (1955).
8. V. I. Danilov, A. I. Danilova, etc. *Problems of metallography and metalphysics*, Moscow, 1952, p. 336.
9. О. И. Самойлов, Ж. физ. хим., 20, 1411 (1946).
10. Н. С. Джингрих, Усп. хим., 15, 3297 (1946).
11. J. D. Bernal, Nature, **183,** 141 (1959); **185,** 68 (1960); **188,** 908 (1960).
12. K. Furukawa, Nature, **184,** 1209 (1959).
13. I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc., **38,** 222 (1916); **39,** 1848 (1917).
14. J. R. Partington, *An advanced treatise of physical chemistry*, Longman's, London, 1951, p. 373.
15. S. Ţilenschi, Bull. Acad. Roum. Sect. Sci., **29,** 1 (1946).
16. — Bull. Acad. Roum. Sect. Sci., **29,** 640 (1947).
17. — Bul. Acad. R.P.R. Cluj, **5,** 119 (1954).
18. St. Brunauer, *The adsorption of gases and vapours*, Princeton, New York, 1945, p. 408.
19. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York, 1960, p. 229.
20. I. Traube, P. Hein, Phys. Z., **15,** 54 (1914) commented by W. Nernst, *Theoretische Chemie*, p. 76. Enke, Stuttgart, 1926.

VOLUME CHANGES ON MELTING IONIC CRYSTALS

BY

A. R. UBBELOHDE

(London)

As a guide to the most suitable structural models to assume for ionic melts, the author examines to what extent the laws of similitude with a quasi-crystalline model applies to units which are ions of inert gas types. Discussion of various factors contributing to the effect of volume change on melting ionic crystals lead to semi-quantitative considerations.

Ion association on melting salts with polyatomic anions is tested by ultra-violet charge-transfer spectra.

Experimental difficulties in making accurate measurements of the volume change on melting ionic crystals are well-known. Reliable values are usually available for the molar volumes of the melts, and frequently no very extensive extrapolation is needed to evaluate these at the freezing point. On the other hand, molar volumes of the solids are often not known with the same degree of reliability. If the melting points are fairly high, as is the case for most ionic crystals, it is difficult to determine the volume occupied by one mole of the crystalline state, by using a confining fluid and conventional dilatometric methods. Most confining fluids either react with the salt or become unstable in some other way as the temperature is raised. Alternatives proposed include the use of the melt itself as a "confining fluid", [1] which can introduce difficulties due to the evolution of dissolved gases when the melt crystallises. If X-ray measurements of the lattice spacings are available up to fairly high temperatures, these can often be extrapolated with some confidence, to give the lattice spacings at the melting point. Provided crystal defects in the pre-melting region make only a negligible contribution to the total volume occupied by the crystal, X-ray methods probably offer the most widely applicable means of evaluating molar volumes of ionic crystals at the melting points. Contributions of crystal defects to the volume occupied by the crystal must however be added to the value calculated from the lattice spacing at the melting point. When the mole fraction n/N of such defects is small they can be regarded as adding a volume $n\delta V$ per mole, where the increment for each crystal defect δV may be treated as constant. Some melting curves have been analysed in this way [2]. If $n\delta V$ is appreciable, the increase of volume on melting calculated from X-ray data may be significantly larger than the increase in space actually occupied by crystal and melt.

Any simple statistical model which correlates melting with increased positional disorder and positional entropy in the melt, such as the theory of Lennard-Jones and Devonshire [3], would suggest that the fractional increase in volume should be the same for all cases where the geometrical descriptions of the crystal and melt are similar. Such a law of similitude for melting seems to apply with considerable accuracy in the case of crystals of the inert gases.

The Lennard-Jones and Devonshire theory is based on a quasi-crystalline model for the melt, and on a predominance of interstitial defects. For ionic melts, so far as a quasi-crystalline model can be applied at all [4] vacancy defects and cooperative defects seem likely to be of more general importance than interstitial defects. As a guide to the most suitable structural models to assume for ionic melts, it is interesting to examine to what extent this law of similitude applies likewise, to crystals whose units are ions of inert gas type.

Despite all the difficulties, information is gradually accumulating about the percentage change in volume on melting various ionic crystals. For convenience of discussion, the data are summarised in Table 1, 2 and 3.

The data in Table 1, 2 and 3 are of great interest in relation to the structure of ionic melts. In the simplest case, the ions have inert gas structures and the volume change may be compared with the change per gram atom which is found for the inert gases, which is approximately 15 per cent [11]. In Table 1, 2 and 3, the fractional increase in volume falls below that for the inert gases, only for the largest cations. For the smallest cations the fractional expansion is nearly twice as large as for the inert gases.

Various effects may contribute to the progressive decrease in $\Delta V_f/V_s$ that is observed with alkali salts in Table 1.

(*i*) Mutual polarisation of anion and cation will be greater in the melt, than in the crystal, at such parts of the assembly of ions where electrostatic compensation is reduced on melting.

(*ii*) Spheres with two different radii (positive and negative ions) pack with different repulsion energies when the ionic radius ratio falls below critical values.

(*iii*) The structure of the melt may correspond more closely with an extensive network of cooperative defects imposed on the crystal lattice, than with simpler types of positional disorder of the ions.

With reference to (*i*) the decrease of electrostatic compensation arises from the decrease in symmetry of nearest neighbours and (to a lesser extent), of next nearest neighbours, which accompanies the increase of positional

Volume changes on melting (per cent)

Table 1

Crystals with inert gas type of ions

Salt	$\Delta V_f/V$ solid at M.P.	Ref.
LiF	29.4	[5]
LiCl	26.2	[5]
LiBr	24.3	[5]
NaF	27.4	[5]
NaCl	25.0	[5]
NaBr	22.4	[5]
NaI	18.6	[5]
KF	17.2	[5]
KCl	17.3	[5]
KBr	16.6	[5]
KI	15.9	[5]
RbCl	14.3	[5]
RbBr	13.5	[5]
CsCl	10.5	[5]

Table 2

Crystals with polyvalent or Group B type ions

Salt	$\Delta V_f/V$ solid at M.P.	Rf.
$CaCl_2$	0.9	[5]
$SrCl_2$	4.2	[5]
$BaCl_2$	3.5	[5]
$AlCl_3$	83.0	[5]
AgCl	8.9	[5]
AgBr	8.2	[5]

disorder on melting. An extreme limit of this effect can be seen by comparing the values of "ion contact distances" $(\gamma_+) + (\gamma_-)$ in the crystal, with corresponding values observed in the vapour. Since ion pairs are isolated in the vapour they exhibit the limiting effect of electrostatic attraction of the positive ion on the electron cloud of the negative ion, when this is completely uncompensated by rival attractions of other positive ions. Comparison of the data in Table 4 with the volume increases in Table 1, 2 and 3 gives some indication of how far uncompensated polarisations could account for the trends found for melting of crystals of the inert gas ions as indicated in Table 1, 2 and 3.

It will be seen that although progressive increases of atomic mass and electronic polarisability lead to some increase of the shrinkage, the variation in Table 4 appears to be much less than could account for the departure

Volume changes on melting (per cent)

Table 3

Nitrates and salts with other polyatomic anions

Salt	$\Delta V_f/V$ solid at M.P.	Rf.
$LiNO_3$	21.4	[6]
$NaNO_3$	10.7	[6]
$K\ NO_3$	3.32	[6]
$RbNO_3$	− 0.23	[6]
$CsNO_3$	12.1	[6]
$Ca(NO_3)_2$	10	[6]
$Sr(NO_3)_2$	9	[6]
$Ba(NO_3)_2$	7; 8.3	[6], [7]
$AgNO_3$	0.7	[8]
NaSCN	7	[2]
KSCN	10	[2]
$KHSO_4$	4	[9]
$KClO_3$	10	[10]
Na_3AlF_6	25	[1]

from a uniform fractional change as would be expected on the basis of a law of similitude for the expansion $\Delta V_f/V_s$ on melting.

The greater polarising power of the silver cation probably explains the smaller expansion on melting of the silver halides, recorded in Table 1, 2 and 3. Extensive premelting which is observed for some other properties of these salts [10] points to progressive increases of defects in the crystals as the melting point is approached. Their presence would tend to distort comparisons based on similitude models.

The second factor, generally known as the influence of radius-ratio on melting, was discussed from another approach in an attempt to account for anomalies in the melting points of alkali halides [13]. "Double repulsion" or contact between proximate anions is to be expected in *crystals* of LiCl, LiBr, LiI and Na, Cl, NaBr, NaI. On melting, the general increase of positional disorder will promote anion/anion contacts, generally. This will increase $\Delta V_f/V_s$ above the value for the inert gases, to an extent which should be largest for the salts with the smallest radius ratios.

Trends in Table 1 for any one cation with various anions do not wholly conform with these expectations. Comparisons for different halides with the same anion suggest that both factors (*i*) and (*ii*) may be operating in opposite senses as the atomic masses increase.

These semi-quantitative considerations about departures from similitude of volume increases on melting alkali halides take no account of a third possibility, that melting may involve "cooperative" defects such as dislocations, as well as non-cooperative defects [14]*). If the structure of melts of alkali halides is to be described in terms of "clusters" of ions with some degree of crystal order, as is suggested by nucleation experiments [15] the progressive decrease in $\Delta V_f/V_s$ as the atomic masses increase may point to a progressive increase in size of clusters in the melt. To be properly tested,

---

*) Cooperative defects in melting described by J. W. Oldham and A. R. Ubbelohde (1940), are now generally known as *dislocations*.

Table 4 *)

Percentage shrinkage of ion contact distances on passing from crystals to ion pair in vacuo

	Cl	Br	I
Na	10.7	11.4	10.2
K	11.1	10.9	8.5
Rb	11.6	10.8	10.9
Cs	14.0	15.3	13.7

*) Cf. [12] for data.

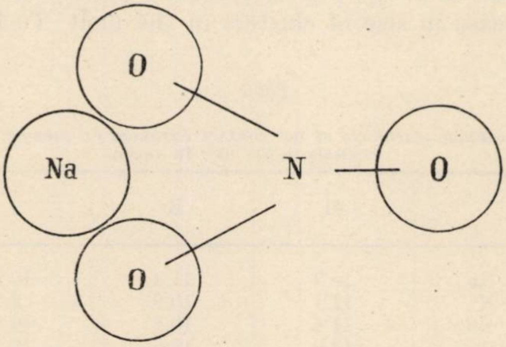
this interesting possibility awaits the development of new ways of investigating the structure of melts and the occurrence of clusters. The much smaller volume increases on melting divalent alkali halides (Table 2) cannot at present be explained even approximately in terms of a disordering of the crystal to produce the melt, according to principles of similitude. More work is needed to determine to what extent the persistence of ion pairs such as $(CaCl)^+$ or $(BaCl)^+$ in the melt may explain the small expansions observed. Alternatively, the stronger electrostatic interactions in these melts may favour persistence in the melts of more extensive cooperative clusters of ions, than in uni-univalent salts.

The large expansion in volume on melting aluminium chloride is noteworthy. The interpretation that this implies a change from an ionic lattice in the crystals, to covalent molecules of $Al_2 Cl_6$, seems to be very probable, but needs testing by more experiments on effects in mixed melts containing aluminium halides. Results obtained by Murgulescu on other complex ions suggest possible analogies [15a].

ION ASSOCIATION ON MELTING SALTS WITH POLYATOMIC ANIONS

The theory, based on varied information (cf. the references for Table 3) that ionic crystals with non-spherical anions give melts containing association complexes, can now also be tested by optical means. In the cases examined, ultraviolet charge-transfer spectra show that the nominal radius γ_0 of the shell of cations, that are nearest neighbours to any anion, normally undergoes a *shrinkage* for such salts on melting [16], [17].

For the nitrates and other polyatomic salts of alkali metal ions, contact models suggest the formation of complexes in the melts such as



and the tetrahedral analogue $(Na(NO_3)_2)^-$ in regions where the electrostatic compensation has been sufficiently decreased by the positional disordering of the ions on melting. For salts of ions like Ag^+ that do not have inert gas structure, formation of complexes with some covalent character in the ligand fields cannot be excluded. Other means of studying possible complexes are needed to make the fullest possible use of the extensive information that is now being obtained by optical methods *).

Department of chemical
engineering and chemical
technology, London

Received for publication December 15th, 1961

REFERENCES

1. G. J. Landon, A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., **52,** 647 (1956).
2. D. W. Plester, S. E. Rogers, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **235 A,** 469 (1956).
3. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., **169 A,** 317; **170 A,** 464 (1939).
4. B. Cleaver, E. Rhodes, A. R. Ubbelohde, Discussions Faraday Soc., in publication, 1961.
5. H. Schinke, F. Sauerwald, Z. Anorg. Chemie, **287,** 313 (1956).
6. — Z. Anorg. Chemie, **304,** 25 (1960).
7. B. Cleaver, E. Rhodes, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **262 A,** 435 (1961).
8. W. J. Davis, S. E. Rogers, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **220 A,** 14 (1953).
9. S. E. Rogers, A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., **46,** 1051 (1950).
10. A. R. Ubbelohde, Proc. Chem. Soc. London, 332 (1960).
11. — Quarterly Rev., **4,** 356 (1950).

---

*) Cf also O. Kleppa, Faraday Society Discussions, in publication, (1961). Pedro Smith, ibidem (1961).

12. A. R. Ubbelohde, *The Structure of Electrolyte Solutions*. Ed. W. J. Hamer, John Wiley & Sons, 1959.
13. L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, (1940) p. 359.
14. J. W. Oldham, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **176 A,** 50 (1940).
15. E. R. Buckle, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **261 A,** 197 (1961).
15a. I. G. Murgulescu, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **4,** 227 (1959).
16. E. Rhodes, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **251 A,** 156 (1959).
17. B. Cleaver, E. Rhodes, A. R. Ubbelohde, Discussions Faraday Society, **32,** *1*, 22 (1962).

[illegible]

[illegible] The Structure of Electronic [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] Proc. Roy. Soc. 275 A [illegible]
[illegible] Proc. Roy. Soc. 281 A [illegible]
[illegible]
[illegible] Proc. Roy. Soc. 284 A [illegible]
[illegible]
[illegible]

INVESTIGATIONS CONCERNING THE PREPARATION, STRUCTURE AND BACTERIOSTATIC PROPERTIES OF DERIVATIVES OF β-AROYL ACRYLIC ACIDS

BY

I. ZUGRĂVESCU, M. PETROVANU and R. RALEA

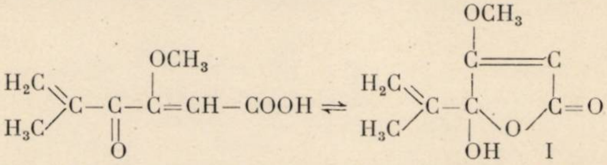
The method of obtaining β-aroyl-β-aryloxy-acrylic acids is described, starting from the corresponding β-bromo-β-aroyl-acrylic acids.

The substitution rate of the vinylic-bound bromine atom was followed kinetically, and the influence of the β-substituted β-aroyl group on the halogen mobility was evidenced by a Hammett correlation.

It was attempted to determine polarographically the structures of three β-bromo-β-aroylacrylic acids. Thus it was possible to establish that sodium salts of these acids have a non-cyclic structure, that free acids are a mixture of the two tautomeric forms, and that the crystalline methyl esters exist exclusively in the cyclic hydroxylactonic form.

On account of the structural similarity between penicillic acid and the compounds described in the present study, the bacteriostatic properties of several of these compounds were next investigated. The influence of the β-aryloxy group on bacteriostatic activity is discussed. Conversion of the carboxyl group from β-aroylacrylic acids into oxime, or of the carboxil function into a hydroxamic group are unfavourable for bacteriostasis.

The antibiotics with furanic structure like protoanemonin and carlinoxide have been known for a long time. A particular case is penicillic acid (I) which has a strong bacteriostatic activity and whose structure was proved by Raphael [1]. This antibiotic can be considered as the hydroxylactonic form of β-methoxy-γ-keto-δ-methylene-hexene (α,β)-oic acid.

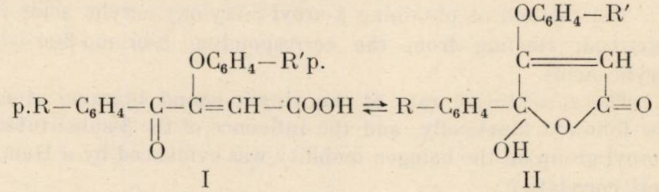


The phenyl analogue of penicillic acid, synthetized by Nineham and Raphael [2] through a fairly complicated procedure, evidenced the fact that by substituting the isopropenyl radical with phenyl, the bacteriostatic activity is not very much influenced.

Since α, β unsaturated γ ketoacids are little studied from the preparative, as well as the structural and bacteriostatic viewpoints, we proposed to start a series of investigations on certain combinations from this class, which are analogous with penicillic acid.

EXPERIMENTAL PART AND DISCUSSION

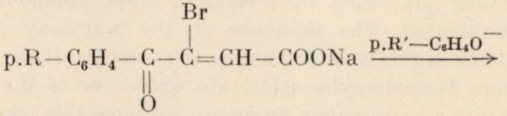
Our investigations were directed towards the method of obtaining the phenyl analogue of the penicillic acid [3], and especially towards the synthetical possibilities for compounds of type II.



I II

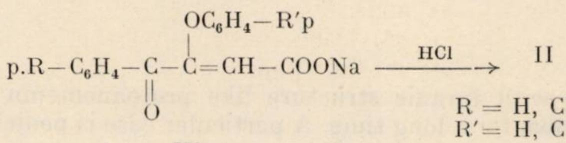
R = H, CH_3, OCH_3
R′ = H, CH_3, OCH_3

As the method proposed by the above-quoted authors was not suitable for our purposes, we thought to synthetize such compounds starting from β-bromo-β-aroyl-acrylic acids, which can be obtained by some methods indicated in the literature [4], [5], [6]. We considered that Na salts of β-bromo-β-aroyl-acrylic acids III can react further with alkaline phenoxydes leading to products of structure II:



$$p.R-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{Br}{|}}{C}=CH-COONa \xrightarrow{p.R'-C_6H_4O^-}$$

III



$$p.R-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{OC_6H_4-R'p}{|}}{C}=CH-COONa \xrightarrow{HCl} II$$

R = H, CH_3, OCH_3
R′= H, CH_3, OCH_3

IV

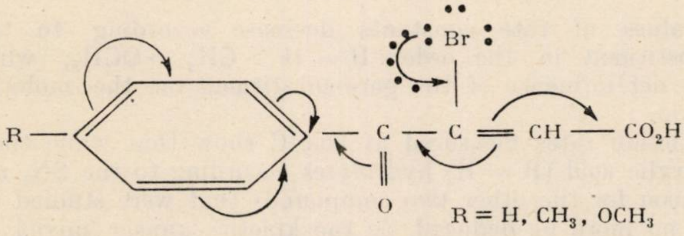
In this phase of the synthesis we started from the idea that the vinyl-bound halogen atom in the molecule of the γ-keto-acid has sufficient mobility for being substituted in mild experimental conditions. This mobility might be due to the strong conjugation to which the ethylenic double bond is subjected owing to the carbonyl and carboxyl groups. This assumption proved right since we succeeded to substitute the bromine atom by aryloxy radicals [7] in relatively mild conditions.

By treating the aqueous solutions of Na salts of β-bromo-β-aroyl-acrylic acids with alkaline phenoxide solutions of 70—75°C, five products of type II were obtained, in which: 1) $R = CH_3$, $R' = H$; 2) $R = H$, $R' = CH_3$; 3) $R = OCH_3$, $R' = CH_3$; 4) $R = R' = CH_3$; 5) $R = CH_3$, $R' = OCH_3$.

We tried to bring experimental proofs in support of the structural considerations from which we started in the synthesis of this acid from the corresponding β-brominated derivatives by studying the substitution process of the halogen atom from the kinetic viewpoint [8].

The substitution reactions of the vinyl-bound halogen atom in the case of β-chlorovinylketones were studied from a preparative viewpoint by A. N. Nesmeyanov and co-workers [9], [10]. The reactivity of the halogen makes possible the use of β-chloro-vinylketones for a large group of syntheses; the substitution mechanism is not yet clear however.

Unlike β-chloro-vinylketones, the ethylenic double bond in β-bromo-β-aroyl-acrylic acids is conjugated at both its ends with two groups: carbonyl and carboxyl. The p-π deconjugation of the halogen atom that causes its mobility will depend on the intensity of these two conjugation effects. From these, only the conjugation with the carbonyl group can change according to the nature of the aryl radical.



V

The larger the conjugation between the carbonyl and aryl groups, the smaller will be the influence of the former group on the ethylenic bond, and vice-versa.

The Na salt of three acids of structure *V* in which $R = H, CH_3, OCH_3$ were studied, following the rates of hydrolysis in 90 per cent methanol with 0.05 mol concentration by the method of sealed phials. Rate constants K_I and K_{II}, the reaction order, activation energies, activation entropy and Hammett's ρ constant [11] were determined.

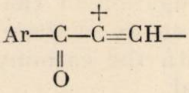
From the analysis of experimental data given in table 1 concerning the hydrolysis kinetics of the halogen atom in three β-bromo-β-aroylacrylic acids (V), the findings hereunder can be ascertained.

Table 1

Number	Type	Compound	Temperature	$K_{\mathrm{I}}\ 10^{-3}.\ .\mathrm{sec}^{-1}$	Reaction order*)	E cal. mol^{-1}	Log. A	ΔS cal. mol^{-1} grad^{-1}	ρ
1	H	Sodium β-bromo-β-benzoyl-acrylate	65.5° 55.5° 45°	6.32 ± 0.31 2.524 ± 0.098 1.217 ± 0.026	I I I,II	16 200	9.525	−14.9	0.81
2	CH_3	Sodium-β-bromo-β-toluyl-acrilate	65.5° 55.5°	4.675 ± 0.12 1.775 ± 0.05	I I,II	20 100	11.075	−7.8	
3	CH_3O	Sodium-β-bromo-β-anisoyl-acrilate	65.5° 55.5°	3.81 ± 0.21 1.39 ± 0.12	I I,II	21 000	12.11	−3	

*) The K_{II} values are not given in the table. Only for the reaction orders I, II, these values depending on time are approximately constant.

For the temperature of 65.5°C, the reactions of nucleophilic substitution of bromine are first order for all products (SN_1); this proves that in these experimental conditions, the apparition of a carbocation of the form:



$$\mathrm{Ar{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\overset{+}{C}{=}CH{-}}$$

is possible.

The values of rate constants decrease according to the nature of the substituent in the order $R = H > CH_3 > OCH_3$, which makes obvious the net influence of the para-substituent on the mobility of the halogen atom.

The reaction rates measured at 55.5°C show that while the β-bromo-β-benzoylacrylic acid ($R = H$) hydrolyses according to the SN_1 mechanism, the mechanism for the other two compounds that were studied ($R = CH_3$, OCH_3) can no more be deduced, as the kinetics appear mixed: SN_1, SN_2. This shows that the substituents CH_3 and OCH_3 do not favour similarly the appearance of a carbocation. The values of activation energies do not bear out the influence of R substituents on the reactivity of the halogen atom.

At 45°C for the β-bromo-β-benzoylacrylic acid the mechanism appears mixed, while the rates of the two other compounds are too small to be measured in the same interval.

If we use σ factors for the radicals CH_3 and OCH_3 calculated by Hammett [11] from the saponification of *p*-substituted benzoic esters, we find that these values can be also applied in the substitution process of the compounds studied by us. The variation of rate constants *versus* σ values gives in a plot a straight line; for the constant ρ one finds a value of + 0.81.

Considering the structure of the combinations studied (V), the above data can be thus interpreted:

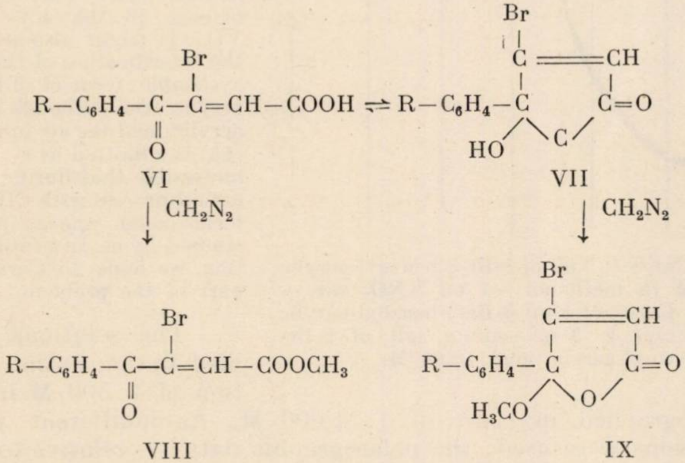
a) In case R = H, the carbonyl group conjugates appreciably with the π electrons of the ethylenic double bond; this leads to a strong decuplation of the p-π conjugation of the halogen atom, which appears with fairly enhanced mobility.

b) By substituting the groups CH_3 and OCH_3, the density of the aromatic π electrons is enhanced in the junction of the phenyl with the carbonyl group; this causes a stronger conjugation between these two groups. The olefinic bond will be less conjugated with the carbonyl group; this fact leads to a weak p-π decuplation of the halogen bond which appears less mobile, as one finds from experimental data (Table 1).

These kinetic experiments evidence the fact that substitution in p-position of the phenyl nucleus of β-bromo-β-benzoyl-acrylic acids is relayed through the carbonylic group to the C-Br bond, influencing the reactivity of the halogen atom.

★

In the formulation of a structure for β-aroyl-acrylic acids, the existence of a ring-chain tautomerism must be taken into account. We thought interesting to study the shift of the tautomeric equilibrium of β-bromo-β-aroyl-acrylic acids towards one of the two structured forms VI, VII, as function of the nature of the para-substituted radical R from the phenyl ring and of the saltification or esterification process of the carboxyl group.



R = H, CH_3, OCH_3

Some authors [12], [13] give for similar compounds an exclusive hydroxy-lactonic structure (penicillic acid). The spectrophotometric study made by E. Shaw [14] on acetyl-acrylic acid and its methyl ester showed that the acid is in fact a mixture of both tautomeric forms, while the ester (crystalline form) corresponds to the cyclic structure.

In the literature, the β-aroyl-β-bromo-acrylic acids are attributed only the acyclic formulation [15], [16].

The carbonyl group from α, β-unsaturated γ-keto-acids in acyclic form might have reduction potential differing from the α-carbonylic group o the 2,4-dihydrofuranic tautomeric form. Starting from this idea, we tri to evidence these two different carbonyl groups and implicitly the acycl or cyclic structure of the molecule, using the polarographic method of reduction with the mercury dropping electrode.

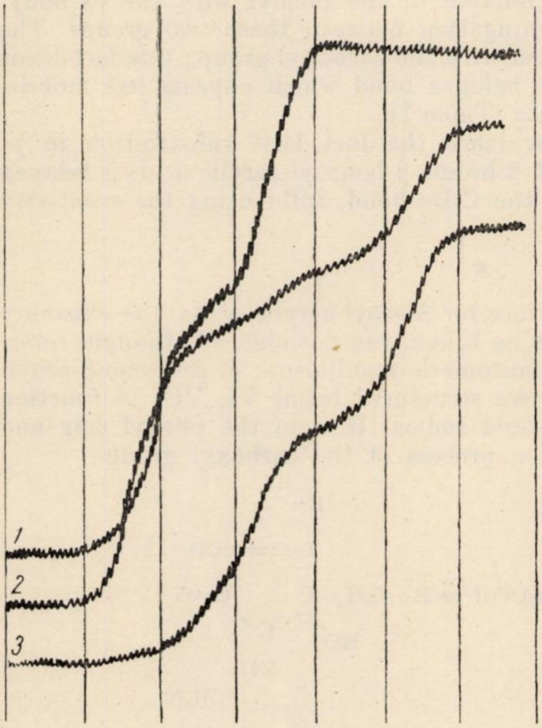


Figure 1. — *Curve 1*: 5 ml of β-Br-β-benzoyl-acrylic ester 1/500 M in methanol + 1 ml KNO_3 sat. + + 4 ml H_2O; *Curve 2*: 5 ml β-Br-β-benzoyl-acrylic acid 1/500; *Curve 3*: 5 ml sodium salt of β-Br-β-benzoyl-acrylic acid 1/500 M.

The polarographical investigation was made on three β-bromo-β-aroyl-acrylic acids of type VI where R = H, CH_3, OCH_3, on their sodium salts and on the corresponding methyl esters, obtained by treating the respective acids with CH_2N_2. In this case, two products are obtained from which, by analogy with other cases [14], we chose the crystalline form (IX) for the polarographical investigation.

It is very possible that the methyl ester (the oily product) belongs to the acyclic structure VIII. It might also originate from the esterification of the *trans*, non-cyclizable form of β-bromo-aroyl-acrylic acid. Although for β-acetyl-acrylic acid the *cis* form [14], [15], [16] is admitted as stable, it is not impossible that during the esterification process with CH_2N_2 the *trans* form could appear in the cases studied by us. In a future investigation we hope to clarify also this part of the problem.

The solutions to be studied in an initial concentration of 1: 500 M in methanol were polarographed in conc. of 1: 1 000 M. As indifferent electrolyte, KNO_3 solutions were used; the polarographic data are relative to the saturated calomel electrode using Kalousek electrolysis cell. The cathodic and anodic current-tension curves in neutral and alkali medium were recorded.

In the conditions chosen, the function undergoing reduction is $> C=O$; the ethylenic bond having usually a very negative potential cannot be evidenced.

The polarographical reduction of the keto-group takes place, according to Ashworth [17], *) in two stages; the first stage represents a reversible reaction with the formation of a free radical and the second an irreversible reaction that leads to an alcohol. These two consecutive reactions are represented polarographically by two waves.

---

*) Quoted by G. W. Milner, *The Principles and Application of Polarography and other Electroanalytical Processes*, p. 501.

The cathodic current-tension curve given by the reduction in neutral medium at the dropping mercury electrode of β-bromo-β-benzoyl-acrylic acid (VI $R = H$), of its ester and its sodium salt is given in figure 1. For the other two products ($R = CH_3, OCH_3$) similar curves are obtained [18].

The halfwave potentials for all compounds studied are given in table 2.

Table 2

Number	Compound	Wave I		Wave II		Wave III	
		π1/2	h_{mm}	π1/2	h_{mm}	π1/2	h_{mm}
1	β-bromo-β-benzoyl-acrylic acid	−0.320	36	−0.700	9	−1.050	22
2	β-bromo-β-toluyl-acrylic acid	−0.330	38	−0.730	6	−1.135	26
3	β-bromo-β-anisoyl-acrylic acid	−0.360	40			−1.190	22
4	Methyl ester of β-bromo-β-benzoyl acrylic acid	−0.370	35	−0.71	35		
5	Methyl ester of β-bromo-β-toluyl-acrylic acid	−0.410	37	−0.78	37		
6	Methyl ester of β-bromo-β-anisoyl-acrylic acid	−0.460	31	−0.818	31		
7	Sodium salt of β-bromo-β-benzoyl-acrylic acid	−0.600	31	−1.040	31		
8	Sodium salt of β-bromo-β-toluyl-acrylic acid	−0.630	36	−1.127	36		
9	Sodium salt of β-bromo-β-anisoyl-acrylic acid	−0.640	23	−1.145	23		

As it may be observed from this table and from figure 1, the esters and sodium salt of β-bromo-β-aroyl-acrylic acids give two distinct reduction waves. The halfwave potentials given by the carbonyl group differ more from the ester to the sodium salt, for both waves; this shows that the two carbonyl functions which are reduced are differently situated. It can be said that at the first wave the reduction potential, which is altered with the pH, is more negative with the salt than with the ester because of the more alkaline pH of the solution. At the second wave which is not altered with the pH, the large difference of the halfwave potential from ester to salt shows undoubtedly two different energetic states of the keto-function undergoing for the salt and cyclic for the ester.

In the polarograms obtained for acids, three waves appear; in other words the second wave is formed by two steps that have an equal height with the first wave; this shows an equal number of electrons involved. The first halfwave potential is very close to that of the ester; the second wave is divided into two steps, the first having a potential very close to that of the second wave of the ester, and the second having a potential approximately equal with that of the second wave of the salt. Thus, in the case of the acid, the presence of the waves given by the ester, as well as of those given by the salt is observed; this shows that in solution the acid exists in both forms.

In conclusion the polarographical study made on the three β-bromo-β-aroyl-acrylic acids shows that in the form of sodium salts these products have a non-cyclic structure VI, that the esters (crystalline products) are in fact pseudo-esters belonging to the dihydrofuranic form IX, and that the free acids in methanol-water solution are a mixture of both forms VI and VII.

BACTERIOSTATIC PROPERTIES

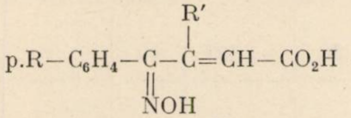
Considering the structural similarities between the compounds synthetized by us and penicillic acid, we tried to investigate the bacteriostatic properties of these compounds.

For evidencing the role of carbonyl and carboxyl groups in the bacteriostatic activity, we extended these investigations also on oximes and on hydroxamic acids of β-aroyl-acrylic acids [19].

By treating the sodium salts of β-aroyl-acrylic acids with one hydroxylamine equivalent, oximes of type X were obtained. With excess reagent, combinations of type XI are obtained by the addition of a second hydroxylamine molecule to the ethylenic double bond [20].

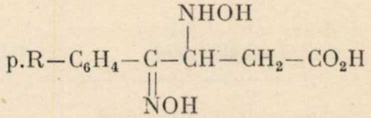
The hydroxamic acids were obtained from the corresponding methyl esters (oily form VIII) by treatment with one hydroxylamine equivalent XII.

Also from esters and two moles of hydroxylamine, oxime-hydroxamic compounds of type XIII are obtained.



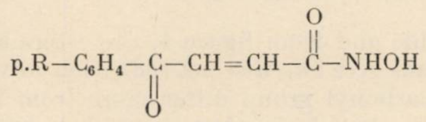
$$p.R-C_6H_4-\underset{NOH}{\underset{\|}{C}}-\overset{R'}{\overset{|}{C}}=CH-CO_2H$$

X



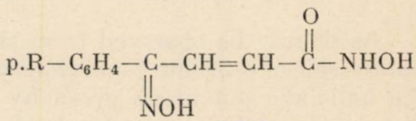
$$p.R-C_6H_4-\underset{NOH}{\underset{\|}{C}}-\overset{NHOH}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CO_2H$$

XI



$$p.R-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHOH$$

XII



$$p.R-C_6H_4-\underset{NOH}{\underset{\|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHOH$$

XIII

The determination of bacteriostatic properties was made by Dr. Gr. Teodorovici on *Staphylococcus aureus* cultures, breed 209 R. V. The results are given in table 3.

Table 3

Number	Type	R	R′	Compound	Formula	Weight (mole- cular)	M.P.	Minimum bacteriostatic concentration in m. mol/ml on staphy- lococcus 209 RV breed
1	II	CH_3	H	β-phenoxy-β-toluyl- -acrylic acid	$C_{17}H_{14}O_4$	282	119°	$52 \cdot 10^{-4}$
2	II	H	CH_3	β-*p*.cresoxy-β-benzoyl-acrylic acid	$C_{17}H_{14}O_4$	282	153°	$26 \cdot 10^{-4}$
3	II	CH_3O	CH_3	β-*p*.cresoxy-β-anisoyl-acrylic acid	$C_{18}H_{16}O_5$	312	111°	$17.5 \cdot 10^{-4}$
4	II	CH_3	CH_3	β-*p*.cresoxy-β-toluyl- -acrylic acid	$C_{18}H_{16}O_4$	296	120°	$13 \cdot 10^{-4}$
5	II	CH_3	CH_3O	β-(*p*.methoxy-phenoxy)- β-toluyl-acrylic acid	$C_{18}H_{16}O_5$	312	149°	$0.82 \cdot 10^{-4}$
6	X	CH_3	H	Oxime of β-toluyl- -acrylic acid	$C_{11}H_{11}O_3N$	205	198°	$50 \cdot 10^{-4}$
7	X	CH_3O	H	Oxime of β-anysyl- -acrylic acid	$C_{11}H_{11}O_4N$	221	183°	$50 \cdot 10^{-4}$
8	X	CH_3C_6	H_4O	Oxime of β-phenoxy- -β-toluyl-acrylic acid	$C_{17}H_{15}O_4N$	297	172°	$25 \cdot 10^{-4}$
9	XI	CH_3	–	β-hydroxylamino-γ- -isonitroso-γ-*p*. toluyl-butyric acid	$C_{11}H_{14}O_4N_2$	238	164°	$1.2 \cdot 10^{-4}$
10	XI	CH_3O	–	β-hydroxylamino-γ- -isonitroso-γ-*p*- anisyl-butyric acid	$C_{11}H_{14}O_5N_2$	254	154°	$0.9 \cdot 10^{-4}$
11	XII	CH_3	–	β-toluyl-acrylic- hydroxamic acid	$C_{11}H_{11}O_3N$	205	187°	$25 \cdot 10^{-4}$
12	XIII	CH_3O	–	Oxime of β-anisoyl- acryl hydroxamic acid	$C_{11}H_{12}O_4N_2$	236	91°	$25 \cdot 10^{-4}$

As to the relations between bacteriostatic activity and structure, the following statements can be made.

— For the first five products (type II) it cannot be said that there is a decisive influence of the aryl radical on the activity. However, comparing the activities of products 2, 3, 4 it is obvious that the CH_3O and CH_3 groups substituted in *p*, determine an enhancement of the activity.

— A clearer influence on the activity seems to be exerted by the phenoxy-group. According to the nature of the R′ substituent (products 1, 4 and 5) the bacteriostatic activity increases in the order $H < CH_3 < OCH_3$.

— The oximes of β-aroyl-acrylic acids (products 6, 7 and 8) have a smaller activity which shows that the oximation of the carboxyl group is unfavourable to bacteriostatic activity. The same effect is observed in the case of the substitution of the carboxyl group with a hydroxamic group as well as in the case of the simultaneous substitution of the carbonyl and carboxyl groups (products 11 and 12). In exchange, the addition products 9 and 10 of type XI have a higher activity, comparable with that of the products 5 from the same table.

Department of Organic Chemistry,
"Al. I. Cuza" University
Iași

Received for publication November 25, 1961

REFERENCES

1. R. A. Raphael, J. chem. Soc., **1947,** 85; **1948,** 1508; Nature, **160,** 261 (1947).
2. A. W. Nineham, R. A. Raphael, J. chem. Soc., **1949,** 118.
3. I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, C. Leonte, A. Borcea, Anal. Şt. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, **3,** 325 (1957).
4. S. Gabriel, J. Colman, Ber. dtsch. Chem. Ges., **32,** 397 (1899).
5. J. Bougault, Ann. chim., **8,** *15*, 501 (1908).
6. M. T. Bogert, J. J. Ritter, J. Amer. chem. Soc., **47,** 526 (1925).
7. I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, Gr. Teodorovici, Anal. Şt. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, **4,** 191 (1958).
8. I. Zugrăvescu, R. Ralea, M. Petrovanu, Anal. Şt. Univ. "Al I. Cuza" Iaşi, **4,** 181 (1958).
9. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М М. Рыбинская, Изв. Акад. Наук СССР, Отдел хим. наук, **1950,** 350; id. **1951,** 395.
10. Н. К. Кочетков, Доклады Акад. Наук СССР, **82,** 593 (1952).
11. L. P. M. Hammett, *Phys. org. chemistry*, p. 188 (1940).
12. J. H. Ford, A. R. Johnson, J. W. Hinman, J. chem. Soc., **1947,** 805.
13. М. М. Семякин, А. К. Хохлов, *Химия антибиотических веществ*. Москва, 1958. p. 167,
14. E. Shaw, J. Amer. chem. Soc., **68,** 2510 (1946).
15. R. Lutz, J. Amer. chem. Soc., **52,** 3405 (1930).

16. Grace Potter Rice, J. Amer. chem. Soc., **52,** 2094 (1930).

17. M. Ashworth, Coll. Czech. chem. Commun., **13,** 229 (1942).

18. I. Zugrăvescu, R. Ralea, M. Petrovanu, Anal. Şt. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, **6,** 175 (1960).

19. I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, Gr. Teodorovici, Anal. Şt. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, **7,** 175 (1961).

20. F. Mathis, Bull. Soc. chim. France, **5,** 10 (1953).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PRINTED IN RUMANIA

Lei 7.—